Über Elektrodenreaktionen an festem und flüssigem Gallium in wäßrigen Elektrolytlösungen

von
Günter Wolf
aus
Nürnberg

W. STAUDACHER
kleinoffsetdruck
NÜRNBERG

Ueber Elektrodenreaktionen an festem und flüssigem Gallium in wäßrigen Elektrolytlösungen.

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Günter W o l f
aus Nürnberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1962
Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange
Berichterstatter: Uneversitätsprofessor Dr. K. Andreß

Keinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0031

Herrn Professor Dr. E. Lange danke ich herzlichst für die Stellung des Themas, für das stets fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Problemstellung	3
2. Grundlagen aus der Chemie des Galliums	5
3. Chemisch-thermodynamische und elektrochemisch-thermodynamische Eigenschaften des Galliums	7
3.1 Bildungsaffinitäten der Galliumoxide und Galliumhydroxide	7
3.2 Chemische Reaktionen der Galliumoxide mit Ga, O_2, H_2 und Wasser	9
3.3 Löslichkeit und Hydrolyse von Gallium(III)-Verbindungen	13
3.4 Die Gleichgewichtsbezugsspannungen der am System Ga/wäßrige Lösung denkbaren Elektrodenreaktionen	16
4. Allgemeine Gesichtspunkte zur Schabmethode	24
4.1 Ziel der Schabmethode	24
4.2 Praktische Durchführung der Schabmethode	25
4.3 Die theoretischen Grundlagen der Schabmethode	28
4.3.1 Einfluß des Schabens auf die Ruhespannung einer Elektrode	28
4.3.1.1 Der Einfluß des Schabens auf die Ruhebezugsspannung bei einfachen Elektroden	28
4.3.1.2 Der Einfluß des Schabens auf die Ruhespannung bei Mischelektroden	29
4.3.2 Einfluß des Schabens auf die Stromdichte bei potentiostatischer Belastung	29
4.3.2.1 Schabeinflüsse auf den Strom bei potentiostatisch belasteten Elektroden ohne Deckschicht	30
4.3.2.2 Schabeinflüsse auf den Strom bei potentiostatisch belasteten Deckschichtelektroden	32

4.3.3 Einfluß des Schabens auf die Polarisation bei galvanostatischer Belastung 33
5. Experimentelle Einzelheiten 34
5.1 Die angewandten Meßmethoden 34
5.2 Die Meßzelle 38
5.2.1 Elektrodengefäß 38
5.2.2 Elektroden und Lösungen 40
6. Zur Elektrochemie des festen Galliums 43
6.1 Meßergebnisse an festem Gallium in saurer Lösung 44
6.1.1 Das System Ga/saure wäßrige Lösung im gesamtstromlosen Zustand 44
6.1.1.1 Meßergebnisse am System Ga/H_2SO_4; 0,5 m Na_2SO_4 44
6.1.1.2 Gesamtstromlose Schichtbildung auf der geschabten Galliumelektrode 46
6.1.1.3 Einfluß der Anionen der Elektrolytlösung auf die Ruhespannung der Ga-Elektrode und auf ihre Schababhängigkeit 50
6.1.2 Das System Ga/saure wäßrige Lösung bei $I \neq 0$ 52
6.1.2.1 Intermittiert galvanostatische Belastung des Systems Ga/saure wäßrige Lösung 52
6.1.2.2 Potentiostatisch gemessene stationäre Strom-Spannungs-Kurven des Systems Ga/schwefelsaure wäßrige Lösung 68
6.2 Meßergebnisse an festem Gallium in neutraler Lösung 75
6.2.1 Das System Ga/neutrale Pufferlösung im gesamtstromlosen Zustand 76
6.2.2 Das System Ga/neutrale Pufferlösung bei $I \neq 0$ 77
6.3 Meßergebnisse an festem Gallium in alkalischer Lösung 87

6.3.1 Das System Ga/alkalische wäßrige Lösung im gesamtstromlosen Zustand 87
6.3.2 Das System Ga/alkalische wäßrige Lösung bei I≠0 90
7. Zum elektrochemischen Verhalten des flüssigen Galliums 96
7.1 Das System Ga/wäßrige Lösung im gesamtstromlosen Zustand 96
7.2 Das System Ga/wäßrige Lösung bei I≠0 99

Literaturverzeichnis 106

Zusammenfassung.

Zur Aufklärung der am festen und flüssigen Gallium in wäßrigen Lösungen ablaufenden Elektrodenreaktionen wurden an diesen Systemen potentiostatisch stationäre Strom-Spannungs-Kurven sowie intermittierte anodische und kathodische Ladekurven gemessen.

Die Grundlage für die Deutung der Meßergebnisse bildet eine Zusammenstellung der einschlägigen thermodynamischen Daten des Stoffsystems Gallium/wäßrige Elektrolytlösung, insbesondere der Bildungsaffinitäten und Löslichkeiten der bekannten Galliumoxide und -hydroxide sowie der U_H - Werte der an diesem System denkbaren Elektrodenreaktionen.

Beim festen Gallium wurden die Messungen sowohl an ungeschabten Elektroden als auch an Elektroden durchgeführt, deren Oberfläche während der Messung mit einem Diamanten geschabt wurde und dadurch weitgehend schichtfrei war. Die Grundlagen dieser Schabmethode wurden diskutiert.

Die am festen Gallium in wäßrigen Lösungen mit einem p_H zwischen 0 und 14,6 gemessenen Ruhebezugsspannungen sind als Mischspannungen aufzufassen. In sauren Lösungen werden sie wahrscheinlich durch den teilkathodischen Ablauf der Elektrodenreaktion

$$19)\quad {}_{II}H^{+} + {}_{I}e \longrightarrow 1/2\,{}_{II}H_2 \quad)^{+}$$

und den gleichzeitigen teilanodischen Ablauf der Elektrodenreaktionen

$$6)\quad {}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3}$$

und

$$17)\quad 2\,{}_{I}Ga^{+3} + 3\,{}_{II}H_2O \longrightarrow Ga_2O_3 + 6\,{}_{II}H^{+}$$

)$^{+}$ I: Metall, II: Lösung

bedingt. In alkalischen Lösungen laufen bei I = 0 entsprechende basische Elektrodenreaktionen ab.

Der in sauren Lösungen beobachtete Anioneneinfluß auf die Ruhespannung ist vielleicht durch einen Anioneneinbau in die Ga_2O_3-Deckschicht zu erklären.

Bei anodischer Belastung des Ga in sauren Lösungen wächst die bereits bei I = 0 vorliegende Ga_2O_3-Schicht bis zu einer stationären Dicke weiter; dann gehen nur noch Ga^{+3}-Ionen in Lösung.

Bei anodischer Belastung des Ga in neutraler Pufferlösung entsteht eine porenfreie halbleitende Deckschicht, die die anodische O_2-Entwicklung vollkommen unterbindet, so daß anodische Polarisationen von mehr als 100 V erreicht werden. Diese Schicht besteht wahrscheinlich gleichfalls aus Ga_2O_3.

Auch bei anodischer Belastung des Ga in alkalischen Lösungen wächst eine bereits bei I = 0 vorhandene Ga_2O_3-Schicht weiter, die jedoch poröser als die in sauren Lösungen gebildeten Schichten zu sein scheint, so daß die anodische Auflösung des Ga in alkalischen Lösungen weniger gehemmt ist als in sauren.

Die Ruhespannungen des Systems Ga/wäßrige Lösung werden wahrscheinlich durch die gleichen Elektrodenreaktionen bedingt wie die entsprechender fester Ga-Elektroden.

Die teilanodisch bei I = 0 auch auf flüssigen Galliumelektroden entstehenden festen Deckschichten hemmen die anodische Ga-Auflösung meist weniger als die auf entsprechenden festen Ga-Elektroden gebildeten Schichten.

1. Problemstellung.

Das elektrochemische Verhalten von Elektroden des Typs Metall/wäßrige Lösung wird häufig durch teilanodisch oder gesamtanodisch auf der Metalloberfläche gebildete Schichten fester Metallverbindungen, insbesondere durch Oxid- und Hydroxidschichten, entscheidend beeinflußt. Dabei ist zu erwarten, daß die durch diese Schichten bedingten Hemmungen der an den betreffenden Systemen ablaufenden Elektrodenreaktionen bei festen Metallen größer sind als bei flüssigen, da die Voraussetzungen für die Ausbildung volldeckender Schichten bei festen Metallen eher gegeben erscheinen als bei flüssigen. Der Vergleich des elektrochemischen Verhaltens des flüssigen und des festen Aggregatzustandes eines geeigneten Metalles in der gleichen Elektrolytlösung sollte daher auch Aussagen zulassen, die den Schichteinfluß auf die Hemmungen der ablaufenden Elektrodenreaktionen betreffen.

Allerdings ist die Zahl der Metalle, deren Schmelzpunkt unterhalb des Siedepunktes wäßriger Lösungen liegt, nicht sehr groß. Sieht man von Legierungen ab, so bleiben nur noch Quecksilber und Gallium übrig.

Beim Quecksilber ist andrerseits eine Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften des festen Metalles in wäßrigen Lösungen nicht möglich. Dagegen bietet das Gallium, dessen Schmelzpunkt bei 29,75° C liegt, die Möglichkeit, das elektrochemische Verhalten sowohl des festen als auch des flüssigen Aggregatzustandes in wäßrigen Lösungen zu studieren. Dabei erscheint es besonders aussichtsreich, die Untersuchungen auch auf feste Galliumelektroden auszudehnen, die während der Messung im Elektrolyten mit einem Diamanten geschabt werden, so daß man damit rechnen kann, daß sie weitgehend schichtfrei sind.

Die vorliegende Arbeit hat daher den Vergleich des elektrochemischen Verhaltens von ungeschabten und geschabten festen Galliumelektroden mit dem flüssiger Galliumelektroden in wäßrigen Elektrolytlösungen zum Ziel.

2. Grundlagen aus der Chemie des Galliums.

Das Gallium ist ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems. In vielen Punkten sind seine chemischen Eigenschaften daher denen des Aluminiums qualitativ außerordentlich ähnlich.

In seinen Verbindungen tritt es vorwiegend dreiwertig auf, jedoch existiert es auch in einer zweiwertigen und in einer einwertigen Stufe.

Als wichtigste Verbindung des einwertigen Galliums wird in der Literatur[1]) das Oxid Ga_2O angegeben. Verschiedene Autoren[2])[3]) bezweifeln allerdings auf Grund röntgenographischer Untersuchungen seine Existenz.

Ob das Oxid des zweiwertigen Galliums, GaO, existiert, scheint noch viel unsicherer zu sein. Präparativ wurde es bisher noch nicht dargestellt[2]); es könnte jedoch im gasförmigen Zustand als thermisches Zersetzungsprodukt des Ga_2O_3 auftreten. Erhitzt man dieses unter geeigneten Bedingungen, so zerfällt es in ein Gasgemisch, dessen spektroskopische Untersuchung Banden liefert, die wahrscheinlich einem Oxid GaO zuzuschreiben sind. Demnach erfolgt der thermische Zerfall nach der Gleichung

$$Ga_2O_3 \longrightarrow 2\ GaO + 1/2\ O_2.$$

Thermodynamische Daten des GaO sind nicht bekannt. Außerdem dürfte dieses - offenbar nur unter extremen Bedingungen auftretende - Oxid elektrochemisch kaum von Interesse sein.

Dagegen ist das Auftreten anderer Verbindungen des zweiwertigen Galliums, z.B. der Halogenide, sicher nachgewiesen[4])[5]). Während das Ion $Ga_2^{+4})^+$ Wasser unter H_2-

---

)$^+$ Das zweiwertige Gallium ist vermutlich wie das einwertige Quecksilber dimer. Deswegen zeigen Gallium (II)-

Entwicklung zersetzt, ist das Chlorid Ga_2Cl_4 in konzentrierten wäßrigen Lösungen beständig, weil es in diesen nur wenig dissoziiert ist.

Das wichtigste Galliumoxid, das Ga_2O_3, ist dem Al_2O_3 sehr ähnlich[6]. Von ihm sind eine ganze Reihe polymorpher Formen bekannt[7)8)9)]. Da es sich wahrscheinlich um monotrope Modifikationen handelt, ist eine Form, nämlich das monokline oder orthorhombische ß-Ga_2O_3 bei allen Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes thermodynamisch stabil. Daneben existieren noch das hexagonale α-Ga_2O_3, das kubisch-raumzentrierte δ-Ga_2O_3 sowie γ-Ga_2O_3 und ε-Ga_2O_3, deren Kristallstrukturen nicht bekannt sind.

Das Ga_2O_3 bildet eine Reihe von Hydraten:

$Ga_2O_3 \cdot H_2O$ oder GaOOH

$3\ Ga_2O_3 \cdot 5\ H_2O$

$Ga_2O_3 \cdot 2\ H_2O$[10)]

$Ga_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ oder $Ga(OH)_3$.

Thermodynamische Daten sind allerdings nur für das Trihydrat, das auch als Galliumhydroxid aufgefaßt wird, bekannt. Nach röntgenographischen Untersuchungen von MILLIGAN und WEISER[11)] soll dieses Hydrat allerdings- ebenso wie das Dihydrat- nur ein Gemisch aus GaOOH und stärker hydratisiertem Oxid sein.

Das GaOOH wird von manchen Autoren[3)] als das bei Raumtemperatur stabile Hydrat des Ga_2O_3 betrachtet. Die Kristallographie des GaOOH wurde von BOEHM und KAHAN[12)13)] untersucht. Nach diesen Autoren entspricht seine Struktur der des Diaspors AlOOH.

Verbindungen Diamagnetismus, obwohl die äußere Schale des monomeren Ions ein einsames s-Elektron aufweist.

Für die Elektrochemie des Galliums könnte sich schließlich noch die Tatsache, daß eine Reihe von Galliumhydriden beobachtet wurde [14]), als wichtig erweisen. Es handelt sich dabei um das Hydrid GaH des einwertigen sowie um die Hydride GaH_3, Ga_2H_6 und $(GaH_3)_x$ des dreiwertigen Galliums. Thermodynamische Daten der Hydride sind allerdings nicht bekannt.

3. Chemisch-thermodynamische und elektrochemisch-thermodynamische Eigenschaften des Galliums.

3.1 Bildungsaffinitäten der Galliumoxide und Galliumhydroxide.

Soweit es möglich ist, sollen die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Meßergebnisse unter Verwendung thermodynamischer Daten, insbesondere von Bildungsaffinitäten einschlägiger Verbindungen und von daraus berechenbaren Reaktionsaffinitäten und Gleichgewichtszellspannungen diskutiert werden. Im folgenden sind daher die Bildungsaffinitäten der Galliumoxide und Galliumhydroxide - soweit sie bekannt sind - zusammengestellt. Die tabellierten Werte wurden aus dem Buch "Oxidation Potentials" von LATIMER[15]), dem im Rahmen der "Rapports techniques" des "Centre Belge d´etude de la corrosion" erschienenen Bericht über das elektrochemische Verhalten des Galliums von M. POURBAIX und C. VANLEUGHENHAGHE[16]) sowie der Originalliteratur entnommen.

Tab. 1 enthält die auf 1 Mol Ga bzw. 1 Mol O (im Oxid) bzw. 1 Mol Oxid bezogenen Bildungsaffinitäten einiger Galliumoxide und - Hydroxide.

Die Bildungsaffinitäten des GaO, des α-, γ-, δ- und ε - Ga_2O_3 sowie die der Oxidhydrate außer $Ga_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ sind unbekannt.

Tabelle 1

Bildungsaffinitäten der wichtigsten Oxide
und Oxidhydrate des Galliums bei T = 298° K.

Oxid bzw. Oxidhydrat	Oxydationsstufe	Bildungsaffinität bezogen auf 1 mol Oxid bzw. Oxidhydrat Kcal	1 mol O Kcal	1 mol Ga Kcal
Ga_2O	+1	+ 75,2	+ 75,2	+ 37,6
ß-Ga_2O_3	+3	+ 237,2	+ 79,1	+ 118,6
$Ga_2O_3.3H_2O$	+3	+ 398,0	+ 66,3	+ 199,0

Die tabellierten Zahlenwerte stützen sich auf folgende Meßergebnisse:
Die Bildungsaffinitäten der beiden Oxide sind auf thermochemischem Wege ermittelt worden. Sie wurden unter Verwendung der von KLEMM und SCHNICK[17]) bzw. von ROTH und BECKER[18]) gemessenen Bildungswärmen

$$\underline{\mathcal{W}}^{298^\circ}_{Ga_2O_3} = - 255,8 \text{ Kcal}$$

und

$$\underline{\mathcal{W}}^{298^\circ}_{Ga_2O} = - 82 \text{ Kcal}$$

berechnet. Die dabei verwendete molare Entropie des Ga_2O_3 wurde von ADAMS und JOHNSTON[19]) durch Messung der Molwärme zwischen 15 und 300°K bestimmt; der für die molare Entropie des Ga_2O eingesetzte Wert wurde von LATIMER[15]) abgeschätzt.

Die Grundbildungsaffinität $\underline{A}_{Ga(OH)_3}$ des Hydroxides wurde dagegen aus der - durch Zellspannungsmessungen er-

mittelten - Grundbezugsspannung $\underline{U}_{H,6}$ der Elektrodenreaktion

$$6)\ Ga^{+3}_{Metall} \longrightarrow Ga^{+3}_{Lös.}$$

und dem Löslichkeitsprodukt $\mathcal{K}_{Ga(OH)_3}$ des $Ga(OH)_3$ nach der Beziehung

$$\underline{A}_{Ga(OH)_3} = -3\mathcal{F}.\,\underline{U}_{H,6} - RT \ln \mathcal{K}_{Ga(OH)_3} + 3(\underline{A}_{H_2O} - \underline{A}_N)$$

berechnet. Dabei bedeuten $\underline{A}_{H_2O}$ und $\underline{A}_N$ die Grundbildungsaffinität des Wassers bzw. die Grundaffinität der Neutralisationsreaktion

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O.$$

3.2 Chemische Reaktionen der Galliumoxide mit Ga, O_2, H_2 und Wasser.

Aus den in Tab. 1 angegebenen Bildungsaffinitäten lassen sich einige wichtige thermodynamische Aussagen ableiten. Die Abstufung der auf ein mol MeO_h bzw. MeO_n ($h > n$) bezogenen Bildungsaffinitäten $\underline{A}_{MeO_h}$ und $\underline{A}_{MeO_n}$ läßt nämlich sofort erkennen, welches der beiden Oxide in Berührung mit dem Metall, mit Sauerstoff, mit Wasserstoff oder mit Wasser thermodynamisch stabil ist.

So wird die Phasengrenze $\underline{\underline{\underline{MeO_n}}}/\ O_2$ nur dann thermodynamisch stabil sein, wenn die Affinität der Reaktion

$$MeO_n + \frac{h-n}{2}\,O_2 \longrightarrow MeO_h$$

negativ ist. Bei einem Sauerstoffdruck von 1 atm ist diese Affinität

$$\underline{A} = \underline{A}_{MeO_h} - \underline{A}_{MeO_n}\ ;$$

d.h. MeO_n wird unter diesen Bedingungen nur dann nicht zu MeO_h oxydiert, wenn

$$\underline{A}_{MeO_n} > \underline{A}_{MeO_h}$$

ist.

Die Phasengrenze $\underline{\underline{Me}}/\underline{\underline{MeO}}_h$ ist nur dann thermodynamisch stabil, wenn die Affinität der Reaktion

$$MeO_h + \frac{h-n}{n}\,Me \longrightarrow \frac{h}{n}\,MeO_n$$

negativ ist. Das ist dann der Fall, wenn $\underline{A}_{MeO_n} < \frac{n}{h}\,\underline{A}_{MeO_h}$ ist.

Für elektrochemische Betrachtungen spielt häufig die Phasengrenze Oxid/Wasser eine Rolle. Nun kann MeO_n durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu MeO_h oxydiert werden, wenn die Reaktion

$$MeO_n + (h-n)\,H_2O \longrightarrow MeO_h + (h-n)\,H_2$$

eine positive Affinität hat. Dies ist - bei einem H_2-Druck von 1 atm - dann der Fall, wenn

$$\underline{A}_{MeO_h} - (h-n)\,\underline{A}_{H_2O} > \underline{A}_{MeO_n}$$

ist. ($\underline{A}_{H_2O}$ Grundbildungsaffinität des Wassers)
Dann ist also die Phasengrenze $\underline{\underline{MeO}}_n/H_2O$ thermodynamisch instabil.

Umgekehrt ist die Phasengrenze $\underline{\underline{MeO}}_h/H_2$ (p_{H_2} = 1 atm) thermodynamisch instabil, wenn

$$\underline{A}_{MeO_h} - (h-n)\,\underline{A}_{H_2O} < \underline{A}_{MeO_n}$$

ist.

Man kann diese Verhältnisse sehr übersichtlich darstellen, wenn man ein von E. LANGE[20]) angegebenes Sche-

ma verwendet. (s. Abb. 1)

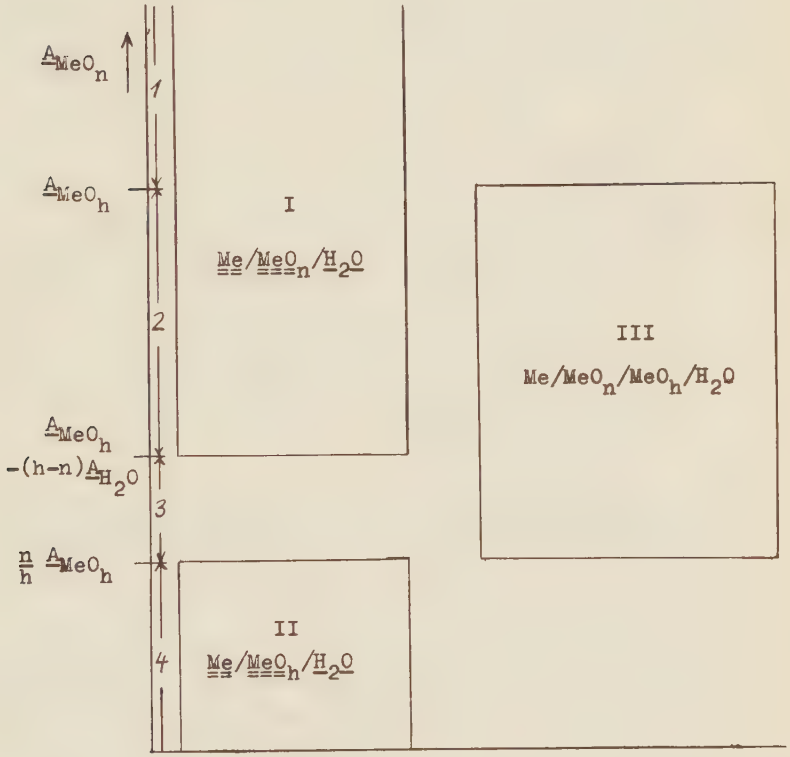

Abb. 1

Graphische Darstellung der Stabilitäts-
bereiche von Oxideinfach- und Oxiddoppel-
deckschichten im System Metall/Metalloxid/Wasser.

In diesem Schema sind auf der Ordinate die Werte
$\frac{n}{h}\ \underline{A}_{MeO_h}$, $\left[\underline{A}_{MeO_h} - (h-n)\ \underline{A}_{H_2O}\right]$ und $\underline{A}_{MeO_h}$ aufgetragen.
($\frac{n}{h}\ \underline{A}_{MeO_h}$ kann kleiner oder größer als $\left[\underline{A}_{MeO_h} - (h-n)\underline{A}_{H_2O}\right]$

sein; in Abb. 1 ist die Abstufung eingezeichnet, die bei $GaO_{3/2}$ auftritt.) Die Grundbildungsaffinität A_{MeO_n} kann in jedem der vier Bereiche (1 bis 4), die man dadurch erhält, liegen. Diese Lage entscheidet über die thermodynamische Stabilität der Zweiphasensysteme $\underline{Me}/\underline{MeO_n}$, $\underline{Me}/\underline{MeO_h}$, $\underline{MeO_n}/\underline{O_2}$, $\underline{MeO_h}/\underline{O_2}$, $\underline{MeO_n}/\underline{H_2O}$ und $\underline{MeO_h}/\underline{H_2O}$.

Daraus folgt dann, daß bei Lage von A_{MeO_n} in einem - der gleichfalls in das Diagramm eingezeichneten - Bereiche I, II, und III die Mehrphasensysteme $\underline{Me}/\underline{MeO_n}/\underline{H_2O}$ bzw. $\underline{Me}/\underline{MeO_h}/\underline{H_2O}$ bzw. $\underline{Me}/\underline{MeO_n}/\underline{MeO_h}/H_2O$ thermodynamisch stabil sind. (Bei der Konstruktion des Diagramms wurde für die an den Umwandlungsreaktionen der Oxide beteiligten Gase jeweils ein Partialdruck von 1 atm. angenommen; ist das nicht der Fall so verschieben sich zum Teil die Grenzen der Bereiche.)

Aus dem Diagramm kann abgelesen werden, daß man im System Metall/wäßrige Lösung aus thermodynamischen Gründen nur dann mit der Ausbildung einer Doppeldeckschicht $\underline{MeO_n}/\underline{MeO_h}$ auf dem Metall zu rechnen hat, wenn A_{MeO_n} im Bereich III liegt. Das ist bei den meisten Metallen der Fall. Das Gallium gehört jedoch zu den wenigen Ausnahmen, für die A_{MeO_n} im Bereich II liegt. Diese Anomalie hat natürlich wichtige elektrochemische Konsequenzen: Im System Gallium/wäßrige Lösung ist z.B. nicht - wie etwa beim Eisen[21])-mit einer anodischen Passivierung durch Aufoxydation eines niedrigeren Oxids zu einem höheren zu rechnen.

Aus den Affinitätsdaten der Tab. 1 kann man weiter ableiten, daß das ß-Ga_2O_3 auch gegen Hydratbildung durch Addition von Wasser stabil ist: die Reaktion

$$ß\text{-}Ga_2O_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Ga_2O_3.3H_2O$$

hat die negative Affinität $A_{Hydr.} = -9{,}2$ Kcal.

3.3 Löslichkeit und Hydrolyse von Gallium(III)Verbindungen.

Dreiwertiges Gallium liegt nur in stark saurer Lösung in Form des Kations Ga^{+3} vor. Ist die Azidität der Lösung geringer, so bilden sich durch Hydrolyse die Ionen

$Ga(OH)^{+2}$, GaO^{+}, GaO_2^{-}, $HGaO_3^{-2}$, GaO_3^{-3}.

Die Gleichgewichtskonstanten dieser Hydrolysereaktionen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie wurden von FRICKE und MEYRING[22]) durch potentiometrische Titration von Galliumsalzlösungen mit Lauge bestimmt.

Tabelle 2

Gleichgewichtskonstanten von Hydrolysereaktionen des 3-wertigen Galliums

Hydrolysereaktion	Gleichgewichtskonstanten
$Ga^{+3} + H_2O \longrightarrow Ga(OH)^{+2} + H^{+}$	$10^{-2,56}$
$Ga(OH)^{+2} \longrightarrow GaO^{+} + H^{+}$	$10^{-3,2}$
$GaO^{+} + H_2O \longrightarrow GaO_2^{-} + 2\,H^{+}$	$10^{-15,25}$
$GaO_2^{-} + H_2O \longrightarrow HGaO_3^{-2} + H^{+}$	$10^{-10,27}$
$HGaO_3^{-2} \longrightarrow GaO_3^{-3} + H^{+}$	$10^{-11,74}$

In Tabelle 3 sind die Bildungsaffinitäten des Ga^{+2} und der verschiedenen Ionen des dreiwertigen Galliums aufgeführt. Die Bildungsaffinitäten des Ga^{+2} und Ga^{+3} wurden aus den Grundbezugsspannungen der Elektrodenreaktionen

$$Ga^{+3}_{Metall} \longrightarrow Ga^{+3}_{Lösung}$$

bzw.

$$Ga^{+2}_{Metall} \longrightarrow Ga^{+2}_{Lösung}$$

berechnet. Die übrigen Werte wurden aus der Bildungsaffinität des Ga^{+3} unter Verwendung der in Tabelle 2 angegebenen Gleichgewichtskonstanten berechnet.

Tabelle 3

Bildungsaffinitäten von hydratisierten Ionen des 2- und 3-wertigen Galliums.

Hydratisiertes Ion	Bildungsaffinität bezogen auf 1 mol Ionen in Kcal
Ga^{+2}	21
Ga^{+3}	36,6
$GaOH^{+2}$	89,8
GaO^{+}	85,4
GaO_2^{-}	121,3
$HGaO_3^{-2}$	164,0
GaO_3^{-3}	148,0

In Tabelle 4 sind die Gleichgewichtskonstanten der Auflösungsreaktionen des dreiwertigen Oxides ß-Ga_2O_3 und seines Trihydrates $Ga_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ unter Bildung verschiedener Ionen zusammengestellt. Die angegebenen Zahlenwerte wurden unter Verwendung der Grundbezu sspannung der Elektrodenreaktion

$$Metall^{Ga^{+3}} \longrightarrow_{Lösung} Ga^{+3}$$

und der Grundbildungsaffinität des Ga_2O_3 bzw. des Löslichkeitsprodukts von $Ga(OH)_3$ sowie der in Tabelle 2 angegebenen Gleichgewichtskonstanten berechnet. Das von LATIMER[15]) angegebene Löslichkeitsprodukt des $Ga(OH)_3$ stützt sich auf Leitfähigkeitsmessungen von FRICKE und BLENKE[23]) sowie auf Angaben von PORTER und BROWNING[24]).

Tabelle 4

Gleichgewichtskonstanten der Lösungsreaktionen des Ga_2O_3 und des $Ga_2O_3.3\ H_2O$ bei 25^0 C.

Lösungsreaktion	Gleichgewichts-konstante
$Ga_2O_3 + 6\ H^+ \longrightarrow 2\ Ga^{+3} + 3\ H_2O$	$10^{4,46}$
$Ga_2O_3.3\ H_2O + 6\ H^+ \longrightarrow 2\ Ga^{+3} + 6\ H_2O$	$10^{11,2}$
$Ga_2O_3 + 4\ H^+ \longrightarrow 2\ Ga(OH)^{+2} + H_2O$	$10^{-0,66}$
$Ga_2O_3.3\ H_2O + 2\ H^+ \longrightarrow 2\ Ga(OH)^{+2} + 4\ H_2O$	$10^{6,08}$
$Ga_2O_3 + 2\ H^+ \longrightarrow 2\ GaO^+ + H_2O$	$10^{-7,12}$
$Ga_2O_3.3\ H_2O + 2\ H^+ \longrightarrow 2\ GaO^+ + 4\ H_2O$	$10^{-0,38}$
$Ga_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\ GaO_2^- + 2\ H^+$	$10^{-37,62}$
$Ga_2O_3.3\ H_2O \longrightarrow 2\ GaO_2^- + 2\ H^+ + 2H_2O$	$10^{-30,8}$
$Ga_2O_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ HGaO_3^{-2} + 4\ H^+$	$10^{-58,0}$
$Ga_2O_3.\ 3\ H_2O \longrightarrow 2\ HGaO_3^{-2} + 4\ H^+$	$10^{-51,4}$
$Ga_2O_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ GaO_3^{-2} + 6\ H^+$	$10^{-81,6}$
$Ga_2O_3.3\ H_2O \longrightarrow 2\ GaO_3^{-2} + 6\ H^+$	$10^{-74,8}$

In Abb. 2 ist die mit Hilfe der Zahlenwerte der Tabelle 4 berechnete p_H-Abhängigkeit der Löslichkeit des ß-Ga_2O_3 und des $Ga_2O_3.3\ H_2O$ graphisch dargestellt[16]).

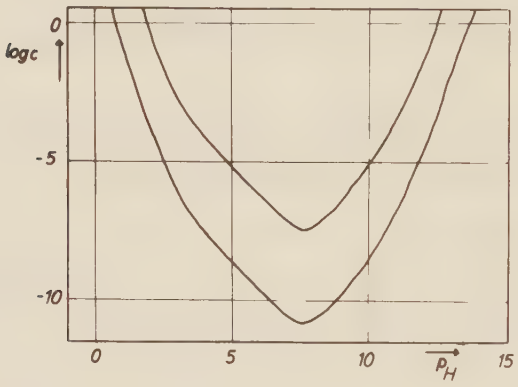

Abb. 2

p_H-Einfluß auf die Löslichkeit von ß-Ga_2O_3 und $Ga_2O_3.3\ H_2O$. (c = Gesamtkonzentration an dreiwertigem Ga in Form der Ionen Ga^{+3}, $GaOH^{+2}$, GaO^{+}, GaO_2^{-}, $HGaO_3^{-2}$ und GaO_3^{-2})

In den Kurven kommt der amphotere Charakter des Ga_2O_3 bzw. des $Ga_2O_3.3\ H_2O$ deutlich zum Ausdruck: bei einem p_H=7,7 liegt das Minimum der Löslichkeit; nach größeren und kleineren p_H-Werten nimmt diese wieder zu.

3.4 Die Gleichgewichtsbezugsspannungen der am System Gallium/wäßrige Lösung denkbaren Elektrodenreaktionen.

Unter Verwendung der in den vorstehenden Kapiteln zusammengestellten chemisch-thermodynamischen Konstanten kann man für das Stoffsystem Gallium/wäßrige Lösung Gleichgewichts-U_H-Werte für eine ganze Reihe stofflich denkbarer Elektrodenreaktionen berechnen.

Diese U_H-Werte könnten als Ruhezellspannungen galvanischer Bezugszellen gemessen werden, die aus den Galliumelektroden der Abb. 3 bis 6 als Versuchselektroden und einer Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode bestehen, falls an der Galliumelektrode tatsächlich die Gleichgewichtsgalvanispannung der betreffenden Elektrodenreaktion eingestellt wäre.

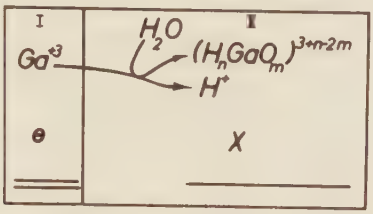

Abb. 3

Phasenschema einer Galliumelektrode mit dreiwertigem Gallium als potentialbestimmendem Ion.

Tabelle 5 gibt $\underline{U}_H$-Werte der Elektrodenreaktionen an, die an einer dem Phasenschema der Abb. 3 entsprechenden Galliumelektrode denkbar sind.

Der $\underline{U}_H$-Wert der Elektrodenreaktion

$$ {}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3} $$

wurde von verschiedenen Autoren[25)26)27)28)29)] an Bezugszellen des Typs

$$ \underline{\underline{Pt}}/\underline{\underline{Ga}}/\underline{H_2O};\ Ga^{+3},\ X^- \ /\ \text{Bezugselektrode}\ /\underline{Pt} $$

gemessen. Die übrigen $\underline{U}_H$-Werte sind aus den Bildungsaffinitäten der Tab. 3 berechnet.

Tabelle 5

Zusammenstellung der an einer Galliumelektrode unter Beteiligung von Ionen des dreiwertigen Galliums denkbaren Elektrodenreaktionen und ihrer $\underline{U}_H$-Werte.

Elektrodenreaktion	$\underline{U}_H$/V (a_{Ion}=1, a_{H^+}=1)
1) ${}_{I}Ga^{+3} + 3\,{}_{II}H_2O \longrightarrow {}_{II}GaO_3^{-3} + 6\,{}_{II}H^+$	+ 0,32
2) ${}_{I}Ga^{+3} + 3\,{}_{II}H_2O \longrightarrow {}_{II}HGaO_3^{-2} + 5\,{}_{II}H^+$	+ 0,09
3) ${}_{I}Ga^{+3} + 2\,{}_{II}H_2O \longrightarrow {}_{II}GaO_2^{-} + 4\,{}_{II}H^+$	- 0,11
4) ${}_{I}Ga^{+3} + {}_{II}H_2O \longrightarrow {}_{II}GaO^{+} + 2\,{}_{II}H^+$	- 0,42
5) ${}_{I}Ga^{+3} + {}_{II}H_2O \longrightarrow {}_{II}GaOH^{+2} + {}_{II}H^+$	- 0,48
6) ${}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3}$	- 0,53

In Tabelle 6 sind die von Pourbaix[16]) angegebenen Grundbezugsspannungen für die Redoxreaktionen zwischen Ga^{+2} und den Ionen des dreiwertigen Galliums (siehe Phasenschema der Abb. 4) zusammengestellt.

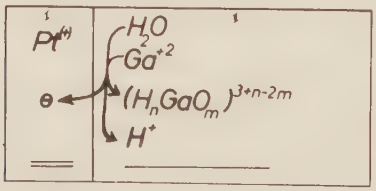

Abb. 4
Redoxreaktionen zwischen Ionen des zwei- und des dreiwertigen Galliums

Tabelle 6

$\underline{U}_H$-Werte von Redoxreaktionen unter Beteiligung gelöster Ionen des zwei- und des dreiwertigen Galliums, bezogen auf $a_{Ga^{+2}} = 1$, $a_{Ga^{+3}} = 1$, $a_{H^+} = 1$.

Elektrodenreaktion		$\underline{U}_H$/Volt
7)	$^{II}Ga^{+2} + 3\,^{II}H_2O \rightarrow {}^{II}GaO_3^{-3} + 6\,^{II}H^+ + {}^{I}e^{\ominus}$	+ 1,87
8)	$^{II}Ga^{+2} + 3\,^{II}H_2O \rightarrow {}^{II}HGaO_3^{-2} + 5\,^{II}H^+ + {}^{I}e^{\ominus}$	+ 1,174
9)	$^{II}Ga^{+2} + 2\,^{II}H_2O \rightarrow {}^{II}GaO_2^{-} + 4\,^{II}H^+ + {}^{I}e^{\ominus}$	+ 0,57
10)	$^{II}Ga^{+2} + {}^{II}H_2O \rightarrow {}^{II}GaO^{+} + 2\,^{II}H^+ + {}^{I}e^{\ominus}$	- 0,33
11)	$^{II}Ga^{+2} + {}^{II}H_2O \rightarrow {}^{II}GaOH^{+2} + {}^{II}H^+ + {}^{I}e^{\ominus}$	- 0,53
12)	$^{II}Ga^{+2} \rightarrow {}^{II}Ga^{+3} + {}^{I}e^{\ominus}$	- 0,68

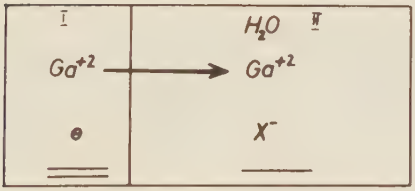

Abb. 5

Phasenschema einer Galliumelektrode mit Ga^{+2} als potentialbestimmendem Ion.

Aus den $\underline{U}_H$-Werten der Elektrodenreaktionen 6 und 12 läßt sich die Grundbezugsspannung der Elektrodenreaktion

$$13) \quad {}_{I}Ga^{+2} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+2}$$

(siehe Phasenschema der Abb. 5) nach der Lutherschen Beziehung berechnen. Es ergibt sich der Wert

$$\underline{U}_{H,13} = - 0{,}45 \text{ V}.$$

In Tab. 7 sind die an Galliumelektroden II. Art mit den Oxiden bzw. dem Oxidhydrat als Bodenkörper denkbaren Elektrodenreaktionen und ihre $\underline{U}_H$-Werte (für p_H=0) zusammengestellt. Die Phasenschemata dieser Elektroden sind in Abb. 6 dargestellt.

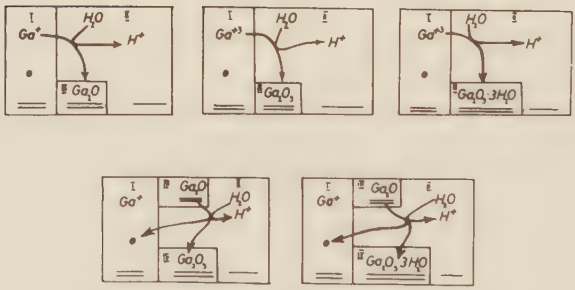

Abb. 6
Phasenschemata von Galliumelektroden II. Art.

Die in Tabelle 7 angegebenen Zahlenwerte sind aus den Bildungsaffinitäten der Oxide bzw. des Oxidhydrates (siehe Tabelle 1) berechnet.

Tabelle 7

$\underline{U}_H$-Werte von Elektrodenreaktionen an Galliumelektroden II. Art mit den Oxiden bzw. dem Oxidhydrat als Bodenkörper.

Elektrodenreaktion	$\underline{U}_H$/V ($a_{H^+} = 1$)
14) $2_I Ga^+ + {}_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O + 2_{II}H^+$	- 0,40
15) $2_I Ga^{+3} + 6_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 \cdot 3H_2O + 6_{II}H^+$	- 0,42
16) ${}_{III}Ga_2O + 5_{II}H_2O \longrightarrow {}_{IV}Ga_2O_3 \cdot 3H_2O + 4_{II}H^+ + 4_I\ominus$	- 0,43
17) $2_I Ga^{+3} + 3_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 + 6_{II}H^+$	- 0,49
18) ${}_{III}Ga_2O + 2_{II}H_2O \longrightarrow {}_{IV}Ga_2O_3 + 4_{II}H^+ + 4_I\ominus$	- 0,57

Die Abhängigkeit der $\underline{U}_H$-Werte der in den Tabellen 5 und 7 zusammengestellten Elektrodenreaktionen von der Aktivität der jeweils potentialbestimmenden Ionenart ist in Abb. 7 in Form eines $U_H(a_i)$-Diagramms[30)31)] dargestellt.

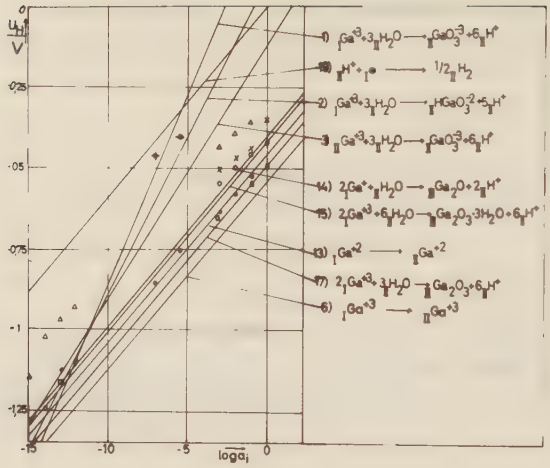

Abb. 7

$U_H(a_i)$-Diagramm: Abhängigkeit der Gleichgewichts-U_H-Werte der Elektrodenreaktionen des Systems Ga/wäßriger Elektrolyt vom Logarithmus der Aktivität a_i der jeweils potentialbestimmenden Ionen i (Elektrodenreaktion 6: i = Ga^{+3}, Elektrodenreaktion 13: i = Ga^{+2}, bei den übrigen Elektrodenreaktionen: i = H^+)

Gemessene Ruhespannungen:

- ● $U_{H,S}$
- $U_{H,R}$ von festem Gallium
  - △ in Perchloratlösung
  - × in Sulfatlösung
  - o in Chloridlösung
  - ✦ in Phosphatpuffer
  - ⊖ in Azetatpuffer
- ◘ $U_{H,R}$ von flüssigem Gallium

In Kapitel 3.2 wurde gezeigt, daß beim Gallium auf Grund der Abstufung der Bildungsaffinitäten der Galliumoxide das Auftreten eines Vierphasensystems vom Typ $Me/MeO_n/MeO_h/H_2O$ nicht zu erwarten ist. Daß dies auch für die bei anodischer Belastung des Galliums in wäßriger Lösung auftretenden Oxidschichten gilt, kann man leicht anhand der Abstufung der Grundgleichgewichtsbezugsspannungen der Halbzellreaktionen 14), 17) und 18) deutlich machen. Die Abstufung dieser Grundgleichgewichtsbezugsspannungen, die sich unmittelbar aus den Bildungsaffinitäten des Ga_2O und des Ga_2O_3 ergeben, kann aus Abb. 7 entnommen werden.

Bei potentiostatischer Belastung des Systems Ga/wäßrige Lösung sind bezüglich der Oxidbildung vier Fälle zu unterscheiden:

1) $U_H < U_{H,18}$

Es ist keine Oxidschichtbildung möglich. Vielmehr sollte etwaiges bereits vorhandenes Oxid kathodisch reduziert werden.

2) $U_{H,18} < U_H < U_{H,17}$

Auch in diesem U_H-Bereich ist noch keine Oxidbildung aus dem Metall möglich.

3) $U_{H,17} < U_H < U_{H,14}$

Es kann sich Ga_2O_3 bilden, falls die Elektrodenreaktion 17 nicht zu stark gehemmt ist.

4) $U_H > U_{H,14}$

In diesem Falle könnte sich zwar aus dem Ga neben Ga_2O_3 auch Ga_2O bilden; jedoch ist dann die elektrochemische Affinität für die Weiteroxydation des Ga_2O zu Ga_2O_3 positiv.

4. Allgemeine Gesichtspunkte zur Schabmethode.

4.1 Ziel der Schabmethode

Das elektrochemische Verhalten von Metallelektroden in wäßrigen Lösungen wird oft durch Deckschichten, insbesondere durch Oxid- und Hydroxidschichten entscheidend beeinflußt, obwohl diese Schichten in vielen Fällen optisch kaum nachweisbar sind. Die Existenz einer derartigen Schicht auf einer Metallelektrode und ihr Einfluß auf das elektrochemische Verhalten dieser Elektrode kann nachgewiesen werden, wenn es gelingt diese Schicht zu beseitigen, so daß man die elektrochemischen Eigenschaften der schichtfreien und der bedeckten Elektrodenoberfläche miteinander vergleichen kann.

Solche schichtfreien Elektroden sollte man im Idealfall durch Abschaben[32]) der Elektrodenoberfläche in der Lösung mit einem Schaber aus geeignetem Material herstellen können.

Da aus früheren Arbeiten[33])[34])[35]) und aus eigenen Versuchen hervorging, daß auch die Elektrochemie des Galliums durch Oxiddeckschichten mitbestimmt wird, wurde diese Schabmethode auch auf das System Ga/wäßrige Lösung angewandt.

Im folgenden sollen einige allgemeine Gesichtspunkte zur Schabmethode zusammengestellt werden.)[+]

)[+] Bei der Abfassung dieses Kapitels wurden die Ergebnisse der Diskussionen über die Schabmethode im physikalisch-chemischen Seminar des Instituts für physikalische Chemie, Erlangen, mitverwendet.

4.2 Praktische Durchführung der Schabmethode.

Eine vollkommen schichtfreie Elektrodenoberfläche könnte man möglicherweise dadurch erhalten, daß man einen - gegen die Lösung elektrisch isolierten - Draht aus dem Elektrodenmaterial in der Lösung abschneidet. An einer auf diese Weise erzeugten Metalloberfläche könnte man die zur Schichtbildung führenden instationären Vorgänge, die sich an die Herstellung der schichtfreien Metalloberfläche anschließen, beobachten.

Zur Untersuchung der stationär an einer schichtfreien Elektrodenoberfläche ablaufenden Elektrodenreaktionen erscheint es jedoch erforderlich, die Elektrode fortlaufend zu schaben.

Diesem Ziel könnte man durch folgende Verfahren nahe kommen:

1) Schaben einer feststehenden Elektrode mit einem rotierenden Schaber.
2) Schaben einer rotierenden Elektrode mit einem feststehenden Schaber.

Durch diese Methoden werden die verschiedenen Stellen der Oberfläche allerdings nicht fortlaufend, sondern periodisch mit einer Frequenz geschabt, die umso größer ist, je größer die Rotationsgeschwindigkeit des Schabers bzw. der Elektrode ist.

Man wird daher dem Idealfall einer vollkommen schichtfreien Elektrode umso näher kommen, je größer diese Rotationsgeschwindigkeit ist.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Schabversuchen wurde das Verfahren 2) gewählt und zwar wurde der Schaber seitlich an die rotierende zylinderförmige Elektrode herangeführt. Die Anordnung von Elektrode und

Schaber geht aus Abb. 11 , Seite 38 , hervor.

Im einzelnen muß man bei der Durchführung der Schabmethode die nachfolgend zusammengestellten Gesichtspunkte beachten, damit man dem Ziel der Erzeugung einer schichtfreien Oberfläche möglichst nahe kommt:
Das Material, aus dem der Schaber besteht, muß natürlich härter sein als das Elektrodenmaterial. Ferner sollen keine Teile des Schabers durch Abrieb auf der Elektrodenoberfläche zurückbleiben. Außerdem muß das Schabermaterial elektrisch isolieren und gegen den Angriff der Lösung resistent sein.

Diesen Anforderungen scheint der Diamant am besten zu genügen. Bei den durchgeführten Schabversuchen wurde daher ein Diamantschaber verwendet.

Der Diamant soll spanabhebend arbeiten; es muß daher eine Schneide angeschliffen werden.

Das Material der Fassung des Diamanten muß eine mechanisch stabile Einbettung des Diamanten erlauben, muß elektrisch isolieren und chemisch möglichst wenig angreifbar sein. Ein Metall kommt also auf keinen Fall in Frage. Bewährt hat sich Hostaflon. Dieses wird bei höherer Temperatur weich, so daß sich der Diamant eindrücken läßt. Beim Abkühlen wird der Kunststoff unter Kontraktion wieder fest.

Als Elektroden verwendet man zweckmäßig Metallzylinder mit einem Durchmesser von ca. 6 mm. Diese Elektroden müssen an einer rotierenden Achse mechanisch stabil befestigt sein. Die gesamte Elektrodenoberfläche mit Ausnahme des schmalen Streifens, der geschabt wird, muß durch einen Isolator abgedeckt sein. Das Material dieser Abdeckung muß den gleichen Anforderungen genügen wie das

Material der Diamantfassung.

Daher wurde bei den durchgeführten Schabversuchen die Elektrode gleichfalls in Hostaflon eingebettet. Die Art der Einbettung geht aus Abb. 12 , Seite 40, hervor. Mit Hilfe eines Gewindes in der Hostaflonfassung kann die Elektrode auf die Achse aufgeschraubt werden.

Versuche, einen konstanten Schabdruck durch eine Feder oder durch ein zweckmäßig angebrachtes Gewicht vorzugeben, haben sich nicht als erfolgreich erwiesen. Der Schaber überspringt dann nicht zu vermeidende Unebenheiten der Oberfläche, so daß ein gleichmäßiges Schaben auf diese Weise nicht zu erreichen ist. Dieses ist gewährleistet, wenn der Schaber nach dem gleichen Prinzip arbeitet wie eine Drehbank.

Bei der verwendeten Apparatur (siehe Abb. 11 ,S. 38) konnte der Schaber durch ein Feintriebwerk horizontal und vertikal verschoben werden, so daß er an verschiedene Stellen der Elektrodenoberfläche herangeführt werden konnte.

Damit die Elektrode dem Druck des Schabers nicht seitlich ausweicht, muß die rotierende Achse sehr stabil sein. Die Verwendung von Silberstahlachsen, die natürlich gut abgedeckt sein müssen, hat sich als zweckmäßig erwiesen. Der Abstand zwischen dem Achsenlager und der Schabfläche soll möglichst klein sein.

Eine einwandfreie Lagerung der Achsen wurde durch die Verwendung von Nadellagern erreicht.

Durch einen auf die Silberstahlachse aufgesteckten Quecksilberkontakt (siehe Abb. 11) kann man einen einwandfreien elektrischen Anschluß der Versuchselektrode erreichen.

4.3 Die theoretischen Grundlagen der Schabmethode.

4.3.1 Einfluß des Schabens auf die Ruhespannung einer Elektrode.

Durch das Schaben kann bereits die Ruhespannung einer Elektrode verändert werden. Dabei wird sich das Schaben bei einer einfachen Elektrode anders auswirken als bei einer Mischelektrode.

4.3.1.1 Der Einfluß des Schabens auf die Ruhebezugsspannung bei einfachen Elektroden.

Eine Aenderung der Gleichgewichtsgalvanispannung einer Elektrodenreaktion durch das Schaben wäre auf Grund der Erzeugung eines stark gestörten Metallgitters an der Metalloberfläche ("aktive Zentren") und durch Temperaturänderung denkbar.

Nach den bisherigen Erfahrungen konnte jedoch an einfachen Elektroden, wie z.B. Cu- und Ag-Elektroden[36]), praktisch keine Veränderung der Ruhebezugsspannung durch das Schaben beobachtet werden, während an Mischelektroden (siehe unten) oft erhebliche Aenderungen auftreten.

Eine Veränderung der Ruhebezugsspannung einer einfachen Elektrode durch das Schaben könnte auch dann auftreten, wenn die Gleichgewichtsgalvanispannung der potentialbestimmenden Elektrodenreaktion selbst nicht beeinflußt wird: Durch das Schaben wird die elektrochemische Doppelschicht beseitigt oder jedenfalls gestört. Falls deren Wiederaufbau hinreichend gehemmt ist, wird man während des Schabens eine andere Ruhebezugsspannung messen als ohne Schaben. Am System

$$\underline{Ag}/\underline{AgJ}/\underline{H_2O;K^+,J^-} \quad \text{(oder } \underline{H_2O;Ag^+,NO_3^-}\text{)}$$

konnten derartige Effekte tatsächlich beobachtet werden[37]).

4.3.1.2 Der Einfluß des Schabens auf die Ruhespannung bei Mischelektroden.

Ist an einer Elektrode im gesamtstromlosen Zustand eine Mischspannung eingestellt, so wird diese verändert, wenn durch das Schaben die Hemmungen der im Ruhezustand ablaufenden Elektrodenreaktionen verschieden stark beeinflußt werden.

Dies wird z.B. oft bei Korrosionsdeckschichtelektroden der Fall sein, denn die im ungeschabten Zustand vorhandene Deckschicht wird im allgemeinen dem kathodischen Elektronendurchgang eine geringere Hemmung entgegensetzen als dem anodischen Metallionendurchgang.

Wird unter diesen Voraussetzungen nach dem Schaben die Deckschicht gesamtstromlos wiederaufgebaut, so geht die Ruhespannung wieder auf den ursprünglichen Wert zurück. Der Zeitbedarf zum Wiederaufbau der Oxidschicht wird größer sein als der für den Wiederaufbau der elektrochemischen Doppelschicht erforderliche.

4.3.2 Einfluß des Schabens auf die Stromdichte bei potentiostatischer Belastung.

Bei potentiostatischer Belastung einer Halbzelle wird die meßbare Gesamtstromdichte durch die vorgegebenen elektrochemischen Affinitäten der ablaufenden Halbzellreaktionen und durch deren Hemmungen bedingt.

Die elektrochemischen Affinitäten werden bei potentiostatischer Belastung durch das Schaben wohl nicht verändert; im allgemeinen werden jedoch die Hemmungen der ablaufenden Halbzellreaktionen und damit auch deren Teilstromdichten beeinflußt.

Daß durch die Beseitigung einer Deckschicht die Hemmungen der ablaufenden Halbzellreaktionen im allgemeinen

verringert werden, erscheint plausibel. Da jedoch durch die Schabmethode Deckschichten auf Elektroden nachgewiesen werden sollen, muß untersucht werden, wie sich das Schaben auf andere Hemmungen, die bereits an deckschichtfreien Elektroden auftreten können, auswirkt.

4.3.2.1 Schabeinflüsse auf den Strom bei potentiostatisch belasteten Elektroden ohne Deckschicht.

Schabt man eine deckschichtfreie Elektrode während der potentiostatischen Belastung, so kann die Stromdichte durch folgende Ursachen verändert werden:

1) Störung der elektrochemischen Doppelschicht.

Zusätzlich zum Durchtrittsstrom fließt dauernd ein Ladestrom (Kapazitätsstrom). Die Kapazitätsstromdichte läßt sich nach der Beziehung

$$i = C'' \cdot g \cdot \nu$$

abschätzen. Dabei bedeuten C'' die Doppelschichtkapazität pro Fläche, g die Galvanispannung und ν die Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Elektrode. Setzt man für diese Größen die Werte $C'' = 20\,\mu F.cm^{-2}$, $g \approx 1$ Volt und $\nu = 600\ min^{-1}$ ein, so ergibt sich der Kapazitätsstrom zu 200 $\mu A/cm^2$. Dabei wurde angenommen, daß die Doppelschicht bei jeder Umdrehung vollständig beseitigt wird. In Wirklichkeit wird man nicht so ideale Verhältnisse haben, so daß die tatsächliche Kapazitätsstromdichte wahrscheinlich unter 100 $\mu A/cm^2$ liegt.

2) Erzeugung von oberflächlichen Gitterstörungen ("aktive Zentren")

Dieser Effekt sollte sich gleichfalls durch eine Stromvergrößerung bemerkbar machen. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist diese Stromzunahme bei Metall-

ionenelektroden jedoch gering gegenüber der durch Deckschichtbeseitigung bedingten. Dies zeigen Versuche an Edelmetallelektroden, wie Cu und Ag[36], bei denen in alkalischer Lösung ein starker anodischer Schabeffekt auftritt, während in saurer Lösung nur ein geringfügiger Schabeinfluß zu beobachten ist.

3) In manchen Fällen könnte das Schaben die Stromdichte durch die Beseitigung oder die Freilegung von oberflächlichen Verunreinigungen indirekt beeinflussen.

4) Störung der Diffusionsschicht.

Durch das Heranbringen des Schabers an die rotierende Elektrode wird die Konvektion verstärkt und damit die Konzentrationsüberspannung verringert.

5) Tritt an einer Elektrode Gasentwicklung auf, so können Teile der Elektrodenoberfläche durch anhaftende Gasblasen abgedeckt werden. Ihre Beseitigung durch den Schaber wirkt sich gleichfalls im Sinne einer Vergrößerung des Stromes aus.

6) Schließlich wird durch längeres Schaben die Oberfläche vergrößert und damit der Strom und die geometrische Stromdichte erhöht. Dieser Effekt ist jedoch geringfügig; außerdem kann die Oberflächenzunahme und damit die durch sie bedingte Stromvergrößerung abgeschätzt werden.

Tritt bei kathodischer Belastung eine "bleibaumartige" Abscheidung des Metalles auf, so wird der Strom durch Schaben verringert, da durch die Entfernung der abgeschiedenen Metallfäden die Oberfläche verkleinert wird. Dies konnte z.B. am System

$$\underline{\underline{Ag}/H_2O;Ag^+,NO_3^-}$$

beobachtet werden[36].

4.3.2.2 Schabeinflüsse auf den Strom bei potentiostatisch belasteten Deckschichtelektroden.

Zu den Schabeffekten, die im vorstehenden Kapitel diskutiert wurden, kommt bei Deckschichtelektroden noch die Aenderung des Stromes durch die Beseitigung des Schichtwiderstandes hinzu.

Durch die Beseitigung der Deckschichthemmung werden die Teilströme der an der Deckschichtelektrode ablaufenden Halbzellreaktionen vergrößert. Die Zunahme dieser Teilströme kann die an einer deckschichtfreien Elektrode auftretenden Schabeffekte erheblich übersteigen.

Eventuell können an der geschabten Elektrode auch Elektrodenreaktionen ablaufen, die im ungeschabten Zustand durch die Deckschicht vollkommen unterbunden werden.

Falls die Elektrode gesamtanodisch oder gesamtkathodisch belastet wird, bedingt diese Zunahme der Teilströme auch eine Zunahme des Gesamtstromes. Laufen aber gleichzeitig anodische und kathodische Teilprozesse ab, so kann der Gesamtstrom durch das Schaben auch verringert werden oder beim Schaben konstant bleiben.

Ein wichtiger Sonderfall ist dann gegeben, wenn die Nachbildung der Deckschicht sehr schnell erfolgt. Dies ist oft bei Chemisorptionsschichten der Fall[38]). Dann kann während des Schabens die gesamte Elektrodenoberfläche außer der unmittelbaren Umgebung der Stelle, wo sich der Schaber gerade befindet, mit der Chemisorptionsschicht bedeckt sein. Die gesamte Stromvergrößerung durch das Schaben wird dann praktisch allein durch die Neubildung der Chemisorptionsschicht verursacht.

In diesem Fall kann die Stromdichtevergrößerung Δi

durch das Schaben nach der Beziehung

$$\Delta i = \frac{1}{O} \cdot \Delta Q_{Ads}(U_H) \cdot \frac{dF}{dt} = \Delta Q_{Ads}(U_H) \cdot \nu$$

abgeschätzt werden. Dabei ist O die Oberfläche der Elektrode, $\Delta Q_{Ads}(U_H)$ die zum Aufbau einer bestimmten - zur Bezugsspannung U_H gehörigen - Chemisorptionsschicht erforderliche Ladung pro Fläche, dF/dt die Flächenbildungsgeschwindigkeit und ν die Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Elektrode. Setzt man für $\Delta Q_{Ads}(U_H) = 0{,}1 \frac{mC}{cm^2}$ und für $\nu = 600\ min^{-1}$ ein, so ergibt sich Δi zu 1 $\frac{mA}{cm^2}$.

Ist der Zeitbedarf bis zum Wiederaufbau der im ungeschabten Zustand vorliegenden Deckschicht größer als die Umdrehungszeit $T = 1/\nu$ - wie es bei dreidimensionalen Oxiddeckschichten im allgemeinen angenommen werden kann -, so wird die Elektrode während des Schabens in den meisten Fällen trotzdem nicht deckschichtfrei sein. Die mittlere Dicke der während des Schabens vorliegenden Deckschicht ist von der Bildungsgeschwindigkeit des Oxides und von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode abhängig. Deshalb muß man im allgemeinen mit einer Abhängigkeit des Schabeffektes von der Umdrehungsgeschwindigkeit rechnen.

4.3.3 Einfluß des Schabens auf die Polarisation bei galvanostatischer Belastung.

Wird bei einer galvanostatisch belasteten Elektrode durch das Schaben der Polarisationswiderstand vermindert, so äußert sich das in einer Abnahme der meßbaren Polarisation der geschabten Elektrode gegenüber der ungeschabten. Dadurch kann eine - an der ungeschabten Elektrode auftretende - Wechselpolarisation verhindert werden, weil die hierfür erforderliche Bezugsspannung nicht erreicht wird.

Ferner kann der Ablauf einer bestimmten Elektrodenreaktion, die an der ungeschabten Elektrode möglich ist, an der geschabten dadurch unmöglich gemacht werden, daß gewisse reduzierbare oder oxydierbare Schichten auf der Elektrodenoberfläche durch das Schaben beseitigt werden.

Durch das Schaben können also in manchen Fällen bestimmte Niveaus in der Ladekurve unterdrückt werden. Umgekehrt können andere umso ausgeprägter auftreten.

5. Experimentelle Einzelheiten.

5.1 Die angewandten Meßmethoden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurden im wesentlichen folgende Meßverfahren angewandt:

1) Aufnahme galvanostatischer $U_H(t)_i$-Kurven.
2) Punktweise Aufnahme stationärer Strom-Spannungs-Kurven unter potentiostatischer Vorgabe der Spannung mit einem elektronisch geregelten Potentiostaten.

Bei den galvanostatischen Messungen wurde die Versuchselektrode in den meisten Fällen intermittiert belastet. Die intermittierte galvanostatische Belastung, d.h. die periodische Belastung einer Elektrode mit rechteckigen Stromimpulsen, bietet in vielen Fällen gewisse Vorteile gegenüber der durchgehenden Belastung. Insbesondere kann die Ruhespannung des untersuchten Systems und ihre eventuelle Veränderung durch die Belastung neben der Polarisation laufend registriert werden.

Das Prinzipschaltbild einer Anordnung zur Messung intermittierter Ladekurven ist in Abb. 8 dargestellt.

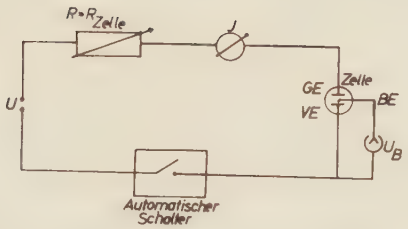

Abb. 8

Prinzipschaltbild einer Anlage zur Messung intermittierter Ladekurven.

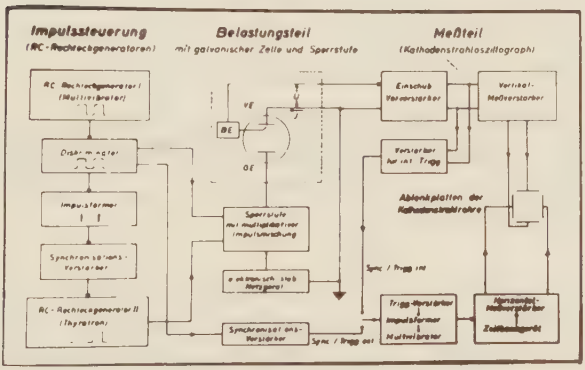

Abb. 9

Blockschaltbild einer Apparatur zur Messung intermittierter Ladekurven mit elektronischem Impulsgenerator (R. Ohse)

Die bereits früher[39]) unter Verwendung eines mechanischen Unterbrechers angewandte Schaltung wurde von

OHSE[40])[41]) durch die Konstruktion eines elektronischen Generators zur Erzeugung von Strom-Rechteck-Impulsen hoher Flankensteilheit verbessert. Das Blockschaltbild dieser verbesserten Anlage zeigt Abb. 9.

Die Meßzelle Z ist mit dem als Gleichspannungsquelle dienenden Netzgerät und einer Sperrstufe in Reihe geschaltet. Die Sperrstufe besteht im wesentlichen aus zwei parallel geschalteten Elektronenröhren vom Typ El 83. Zwischen den Kathoden und Gittern dieser Röhren werden die von den Rechteckgeneratoren I und/oder II erzeugten negativen Spannungsimpulse vorgegeben. Dadurch wird der Elektrolysestrom von den Röhren abwechselnd gesperrt (Ruheintervall) und durchgelassen (Stromintervall). Der RC-Rechteckgenerator I ist vom Multivibrator-, der RC-Rechteckgenerator II vom Thyratrontyp. Sie können beide für sich oder auch gemeinsam zur multiplikativen Impulsmischung verwendet werden. Dadurch wird ein Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 100 KHz erreicht.

Außer der Impulsfrequenz kann auch das Verhältnis der Belastungszeit zur Ruhezeit variiert werden. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Dissertation von R. OHSE[41]) verwiesen.

Zur Registrierung des Spannungs-Zeit-Verlaufes wurde ein Kathodenstrahloszillograph Type 535 der Firma Tektronix mit einem gleichstromgekoppelten Breitbandvorverstärkereinschub 53/54 D (mit Differentialeingang) verwendet.

Dieses Gerät hat einen relativ hohen Eingangswiderstand und eine große Bandbreite (ca. 1MHz), so daß die Spannung zwischen Versuchselektrode VE und Bezugselektrode BE praktisch stromlos gemessen werden kann und der Spannungs-Zeit-Verlauf verzerrungsfrei wiedergegeben wird.

Die $U_H(t)_1$-Kurven wurden photographisch mit einer Robot-Recorder-Kamera (Optik: Schneider Xenon 1:1,9/40) aufgenommen.

Zu den Aufnahmen wurde Agfa-Röntgenfluorapidfilm verwendet, so daß die Vorgänge auf dem Schirm des Oszillographen durch ein rotes Fenster auch während der photographischen Registrierung beobachtet werden konnten.

Um das Einstreuen störender Brummspannungen zu vermeiden, wurde die galvanische Zelle in einen Faraday-Käfig eingebaut. Außerdem wurden nur abgeschirmte Leitungen verwendet.

Die Versuchselektrode lag sowohl bei anodischer als auch bei kathodischer Belastung auf Erdpotential.

Zu den potentiostatischen Messungen wurde ein Standard-Potentiostat von Wenking verwendet.

Das Prinzip einer potentiostatischen Regelanordnung sei kurz anhand des Blockschaltbildes der Abb. 10 erläutert[42]).

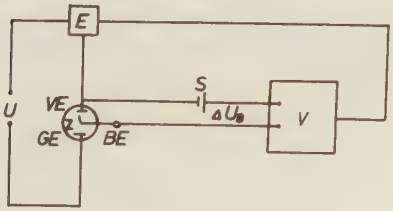

Abb. 10

Prinzipschaltbild einer potentiostatischen Regelanordnung.

Mit der Sollspannungsquelle S wird eine bestimmte Spannung U_S, die sich im Idealfall zwischen VE und BE konstant einstellen sollte, vorgegeben. In Wirklichkeit ist aber im allgemeinen eine gewisse Differenz

$$\Delta U_B = U_B - U_S$$

zwischen Sollspannung U_S und Istspannung U_B vorhanden. Nach Abb. 10 wird diese Differenz an den Eingang eines Differentialverstärkers V gelegt, von diesem verstärkt und zur Steuerung der Endstufe E benützt. Diese "verstellt" dann den Zellstrom stets so, daß die Istspannung der Sollspannung nachgeführt wird. Es muß also eine gewisse Abweichung ΔU_B zur Auslösung des Regelvorganges vorhanden sein.

5.2 Die Meßzelle.

5.2.1 Elektrodengefäß.

Als Elektrodengefäß wurde ein zylindrisches Glasgefäß mit einem Volumen von ca. 1 Liter verwendet.(siehe Abb. 11)

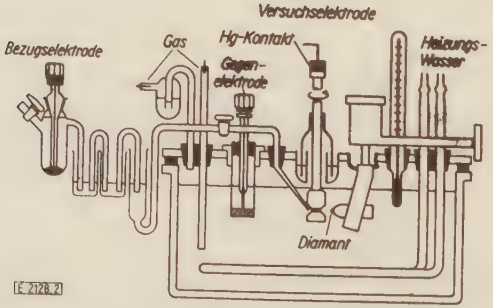

Abb. 11

Schematische Skizze der Meßzelle[43])

Sein oberes Ende war zu einem 1,5 cm breiten, zur Grundfläche parallelen Rand umgebogen. Zum Verschluß des Gefäßes wurde eine Plexiglasplatte auf diesen Glasrand gepreßt. Zwischen Glas und Plexiglas wurde zur Abdichtung ein Gummiring gelegt. Das Anpressen der Plexiglasplatte geschah mit Hilfe eines Messingrahmens, der sich unterhalb des Glasrandes befand, und einer auf die Plexiglasplatte gelegten Messingplatte, die ein kreisförmiges Loch von ca. 9 cm Durchmesser hatte. Die Messingplatte und der Messingrahmen wurden durch vier Schrauben miteinander verbunden. Auf diese Weise wurde ein gasdichter Abschluß des Gefäßes erreicht.

In der Plexiglasplatte befand sich eine Reihe von Bohrungen zur Aufnahme der Elektroden, der Lugginkapillare, des Schabers, eines Thermometers, der Gaszu- und ableitung sowie der Zu- und Ableitung einer Kühlspirale.

Durch die Mitte der Plexiglasplatte wurde die Achse der Versuchselektrode in das Gefäßinnere geführt.

Die Gegenelektrode bestand aus glattem Platinblech in der gleichen Lösung wie die Versuchselektrode. Sie stand mit dem übrigen Gefäßinneren nur durch eine Fritte in Verbindung.

Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode, die über einen Zwischenelektrolyten mit der Lugginkapillare verbunden war.

Auf die Messingplatte des Elektrodengefäßes war eine Traverse aufgeschraubt, an der die mit einem Nadellager versehene Führung der rotierenden Versuchselektrode befestigt werden konnte. Der Antrieb erfolgte mittels eines Elektromotors über einen Treibriemen.

Zur Zuleitung des Elektrolysestromes zur Versuchs-

elektrode wurde ein Hg-Kontakt, bestehend aus einer Hg-gefüllten Pfanne, in die ein Eisendraht tauchte, auf das obere Ende der Elektrodenachse montiert. Ein Schleifkontakt hatte sich bei früheren oszillographischen Messungen[41]) als ungeeignet erwiesen.

Bezüglich der Schabeinrichtung sei auf Kap. 4.2, S.25 hingewiesen.

5.2.2 Elektroden und Lösungen.

Abb. 12 zeigt schematisch den Aufbau der Elektroden, die bei den Versuchen am festen Gallium verwendet wurden.

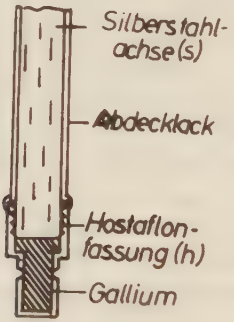

Abb. 12

Schematische Skizze einer Schab-elektrode

Zur Herstellung einer solchen Elektrode wurde in eine zylindrische Hostaflonfassung (h), die oben mit einem Gewinde versehen war, flüssiges Gallium gegossen. Darauf wurde die - zur Unterkühlung neigende - Schmelze durch Impfen mit einem kleinen Galliumkristall zum Erstarren

gebracht. Das erstarrte Metall sitzt sehr fest in der Kunststoffhülle, da sich Gallium beim Erstarren ausdehnt.

Die galliumgefüllte Fassung wurde auf eine Silberstahlachse (s) aufgeschraubt. Die Achse wurde mit Abdecklack elektrisch gegen die Lösung isoliert.

Die Hostaflonhülle wurde in einer bestimmten Höhe mit dem Diamantschaber bis zum Metall durchgeschabt. Auf diese Weise war bei den Schabversuchen die gesamte Elektrodenoberfläche, mit Ausnahme der schmalen Zylinderfläche, die geschabt wurde, abgedeckt. Die Elektroden hatten eine Oberfläche von etwa 0,5 cm^2.

Bei den Messungen an flüssigem Gallium wurde die in Abb. 13 skizzierte Elektrode verwendet.

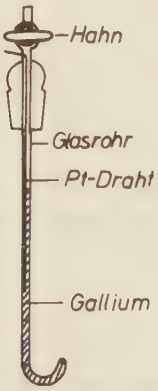

Abb. 13

Schematische Skizze einer Elektrode
für Messungen am flüssigen Gallium.

Sie besteht im wesentlichen aus einem l-förmigen Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von etwa 2 mm, in das oben ein Pt-Draht eingeschmolzen ist. In das Rohr kann flüssiges Gallium eingesaugt werden. Durch Oeffnen des Hahnes fließt Metall aus, so daß auf diese Weise eine Erneuerung der Metalloberfläche möglich ist. Die Elektroden hatten eine Oberfläche von etwa 0,07 cm^2.

Die Versuchselektroden wurden unter Verwendung von 99,99 %igem Gallium, das von der Firma Schuchardt, München, bezogen war, hergestellt.

Die Versuchslösungen wurden aus Merckschen Garantiescheinpräparaten hergestellt. Das dazu verwendete Wasser wurde mit einem kontinuierlich arbeitenden "Muldestor" der Firma Sartorius destilliert. Seine Leitfähigkeit hatte den Wert $0,9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Bei den Messungen in ungefähr neutralen Elektrolyten wurden Pufferlösungen nach SOERENSEN[44]) verwendet.

Die p_H-Werte der verwendeten Lösungen wurden mit einer Glaselektrode oder einer Wasserstoffelektrode gemessen.

Während der Messungen wurde im allgemeinen nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde, Nürnberg, in die Meßzelle eingeleitet, so daß die Lösungen weitgehend sauerstofffrei waren.

Der Versuchselektrolyt wurde bei den Messungen am festen Gallium durch Wasserkühlung auf einer Temperatur von 15°C, bei den Messungen am flüssigen Gallium durch Heizung mit einem Thermostaten auf einer Temperatur von 32°C gehalten.

6. Zur Elektrochemie des festen Galliums.

Aus der Grundbezugsspannung $\underline{U}_{H,6} = -0{,}53$ V der Elektrodenreaktion

$$6) \quad {}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3} \qquad)^{+}$$

folgt, daß sich das Gallium bereits in neutraler wäßriger Lösung unter H_2-Entwicklung auflösen sollte:

$$\alpha) \quad Ga + 3\ H^{+} \longrightarrow Ga^{+3} + 3/2\ H_2;$$

$$\underline{A}_{\alpha} = +36{,}6 \text{ kcal} \qquad (\text{bezogen auf } a_{H^+} = a_{Ga^{+3}} = 1,\ p_{H_2} = 1 \text{ atm}) \quad)^{+}$$

Tatsächlich konnte analytisch eine Auflösung des Galliums in destilliertem Wasser nachgewiesen werden[45]), jedoch ist die Reaktion α) offensichtlich sehr stark gehemmt. So kann man das Metall z.B. in sauerstofffreiem Wasser längere Zeit bis auf 100°C erhitzen, ohne daß an der Galliumoberfläche eine Veränderung festzustellen ist. Selbst in schwächer sauren und schwächer alkalischen Lösungen wird das Gallium nur wenig angegriffen[16]).

Ein derartiges Verhalten eines Metalles wird häufig dadurch bedingt, daß auf der Metalloberfläche durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder von Wasser oxidische oder hydroxidische Deckschichten geringer Metallionenleitfähigkeit aufwachsen, welche den Uebergang der Metallionen aus dem Metallgitter in die Lösung verhindern, obwohl für diesen Vorgang eine positive elektrochemische Affinität besteht ("Chemische Passivität").

Es ist naheliegend, die Beständigkeit des Galliums gegen wäßrige Lösungen gleichfalls auf die Ausbildung oxidischer Deckschichten zurückzuführen, umsomehr als dies auch beim Al der Fall ist, dem das Ga in chemischer

---

)$^{+}$ Siehe Kapitel 3.

Hinsicht sehr ähnlich ist. Zur Prüfung dieser Annahme wurde insbesondere die Schabmethode angewandt.

6.1 Meßergebnisse an festem Gallium in saurer Lösung.

6.1.1 Das System Ga/saure wäßrige Lösung im gesamtstromlosen Zustand.

6.1.1.1 Meßergebnisse am System $\underline{Ga}/H_2SO_4$; 0,5 m Na_2SO_4.

In Tabelle 8 sind die Ruhespannungen $U_{H,R}$ und $U_{H,S}$ zusammengestellt, die ohne bzw. mit Schaben der Galliumoberfläche am System $\underline{Ga}/\underline{H_2O;H_2SO_4;0,5\ m\ Na_2SO_4}$ in N_2-Atmosphäre bei einer Temperatur von 15° C gemessen wurden. Die in Tab. 8 angegebenen Ruhespannungen sind ebenso wie die in anderen Elektrolytlösungen am festen Gallium gemessenen Ruhe-U_H-Werte in das $U_H(a_1)$-Diagramm der Abb. 7 (Seite 22) miteingezeichnet.

Tabelle 8

Ruhebezugsspannungen am System $\underline{Ga}/\underline{H_2O;H_2SO_4;0,5m\ Na_2SO_4}$ in N_2-Atmosphäre (ϑ = 20° C).
($U_{H,R}$ Ruhespannung ohne Schaben,
$U_{H,S}$ Ruhespannung während des Schabens)

a_{H^+}	p_H	$U_{H,R}$/V	$U_{H,S}$/V
1	0	-0,34	-0,41
10^{-1}	1	-0,44	-0,52
10^{-2}	2	-0,47	-0,58
10^{-3}	3	-0,50	-0,63

Für alle untersuchten p_H-Werte ist $U_{H,S} < U_{H,R}$.

$U_{H,S}$ ändert sich im Bereich $1 \leq p_H \leq 3$ linear mit dem p_H, wobei

$$\frac{\Delta U_{H,S}}{\Delta p_H} \approx -60 \text{ mV}$$

ist. Diese p_H-Abhängigkeit ist nicht unbedingt zu erwarten, da die gemessenen Ruhespannungen höchstwahrscheinlich Mischspannungen sind. Darauf lassen die folgenden Tatsachen schließen:

1) Das Gallium löst sich in den untersuchten Elektrolyten - wenn auch in geringem Umfang - gesamtstromlos auf.

2) Die beobachtete Schababhängigkeit der Ruhebezugsspannung (siehe Abb. 14 und Abb. 15) ist bei einer einfachen Elektrode nicht zu erwarten.

Da die Messung der Ruhespannungen in N_2-Atmosphäre, also unter O_2-Ausschluß, erfolgte, kommt als teilkathodische Elektrodenreaktion im gesamtstromlosen Zustand wohl nur die Wasserstoffentwicklung nach

$$19) \quad {}_{II}H^+ + {}_{I}e^\ominus \longrightarrow 1/2\,{}_{II}H_2$$

in Frage.

Teilanodisch können nach den gemessenen U_H-Werten und nach den in Kapitel 3.4 angegebenen thermodynamischen Daten an der geschabten Galliumelektrode folgende Elektrodenreaktionen ablaufen:

$$6) \quad {}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3}$$

$$13) \quad {}_{I}Ga^{+2} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+2}$$

und

$$17) \quad 2\,{}_{I}Ga^{+3} + 3\,{}_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 + 6\,{}_{II}H^+$$

Dagegen wären die Elektrodenreaktionen

16) $2_{I}Ga^{+3} + 6_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 \cdot 3H_2O + 6_{II}H^+$

und

17) $2_{I}Ga^{+} + {}_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O + 2_{II}H^+$

bei den gemessenen Ruhespannungen $U_{H,S}$ teilkathodisch belastet (siehe $U_H(a_1)$-Diagramm, Abb.7).

6.1.1.2 Gesamtstromlose Schichtbildung auf der geschabten Galliumelektrode.

Die Ruhebezugsspannung von Elektroden des Typs $\underline{Ga}/\underline{H_2O};\underline{H_2SO_4},\underline{Na_2SO_4}$ wird durch Schaben der Galliumoberfläche zu negativeren Werten verschoben. Nach dem Schaben steigt sie wieder an und erreicht nach - größenordnungsmäßig - 10 min ihren ursprünglichen Wert wieder. (siehe Abb. 14 und Abb. 15). Wenn man annimmt (siehe Kapitel 4), daß durch das Schaben eine schichtfreie Metalloberfläche erzeugt wird, daß also etwaige Deckschichten - seien es nun massive Phasen oder Chemisorptionsschichten - beseitigt werden, so dürfte der Spannungs-Zeit-Verlauf $U_{H,S}(t)$ folgendermaßen zu deuten sein:

1) Durch das Schaben der Galliumoberfläche wird eine Deckschicht entfernt, durch die die im gesamtstromlosen Zustand ablaufenden teilanodischen Elektrodenreaktionen stärker gehemmt werden als die teilkathodische Wasserstoffentwicklung.

2) Nach dem Schaben bildet sich diese Deckschicht gesamtstromlos zurück.

Von den in Kapitel 6.1.1.1 diskutierten thermodynamisch möglichen Elektrodenreaktionen führt nur die Elektrodenreaktion 17) zur Ausbildung einer Deckschicht.

Dies legt die Annahme nahe, daß auf der ungeschabten Galliumoberfläche eine Ga_2O_3-Schicht vorliegt, die durch das Schaben entfernt wird und die sich nach dem Schaben durch den Ablauf der chemischen Reaktion

$$\beta) \quad 2\ Ga + 3\ H_2O \longrightarrow Ga_2O_3 + 3\ H_2$$

gesamtstromlos neu bildet.

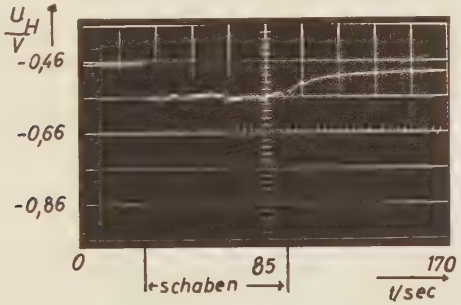

Abb. 14

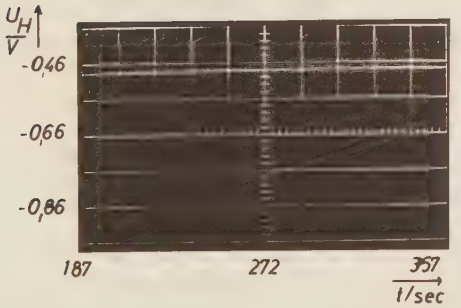

Abb. 15

Abb. 14 und Abb. 15: Zeitlicher Verlauf der Ruhebezugsspannung des Systems $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; 10^{-2} aktive H_2SO_4; 0,5 m Na_2SO_4; (N_2-Atmosphäre, $\vartheta = 15^\circ$ C) während des Schabens und nach dem Schaben der Elektrodenoberfläche.

Die chemische Reaktion ß) kommt durch den gleichzeitigen Ablauf der teilanodischen Elektrodenreaktion 17) mit der teilkathodischen Elektrodenreaktion 19) zustande.

Das betrachtete System ist nach diesen Befunden im gesamtstromlosen Zustand ohne Schaben der Metalloberfläche entsprechend dem Phasenschema der Abb. 16 aufgebaut.

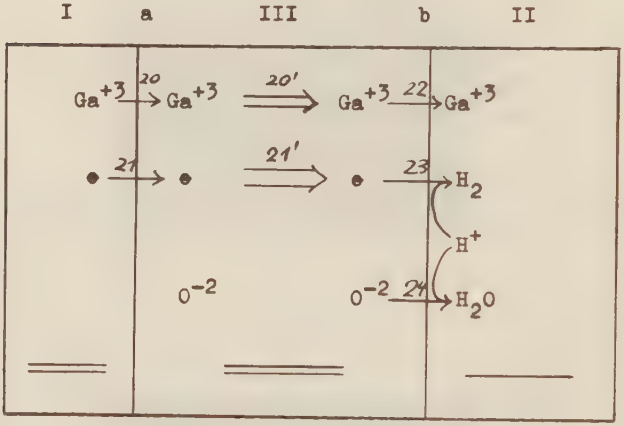

Abb. 16

Phasenschema einer Galliumelektrode mit Ga_2O_3- Deckschicht bei I = 0.

Den Elektrodenreaktionen 6), 17) und 19), die nach Kapitel 6.1.1.1 an einer deckschichtfreien Galliumoberfläche in saurer Lösung ablaufen, entsprechen an einer derartigen Korrosionsdeckschichtelektrode[46]) Halbzellreaktionen, die durch Folgekombination gewisser, an den beiden Zweiphasengrenzen ablaufender Elektrodenreaktionen mit Ionentransportvorgängen durch die Schicht zustandekommen.

An den beiden Zweiphasengrenzen I/IIIa und IIIb/II laufen folgende Elektrodenreaktionen ab:

$$20)\quad {}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{IIIa}Ga^{+3}$$

und

$$21)\quad {}_{I}e^{\ominus} \longrightarrow {}_{IIIa}e^{\ominus}$$

bzw.

$$22)\quad {}_{IIIb}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3},$$

$$23)\quad {}_{IIIb}e^{\ominus} + {}_{II}H^{+} \longrightarrow 1/2\,{}_{II}H_2$$

$$24)\quad {}_{IIIb}O^{-2} + 2\,{}_{II}H^{+} \longrightarrow {}_{II}H_2O$$

Die Kombination der Elektrodenreaktionen 20) und 22) mit dem Ga^{+3}-Transport)$^{+}$ durch die Oxidschicht hat stofflich die gleiche Wirkung wie die Elektrodenreaktion 6). Ebenso ergeben die Kombination der Elektrodenreaktionen 20 und -24) mit dem Ga^{+3}-Transport durch die Schicht und die Kombination der Elektrodenreaktionen 21) und 23) mit dem e-Transport durch die Schicht Halbzellreaktionen, die den Elektrodenreaktionen 17) bzw. 19) stofflich äquivalent sind. Voraussetzung für die Möglichkeit des Ablaufs dieser Halbzellreaktionen in der angegebenen Weise ist eine gewisse Beweglichkeit der Ga^{+3} und e in der Oxidschicht.

Die an der Halbzelle eingestellte Galvanispannung setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$g = g_{I/IIIa} + U_{III} + g_{IIIb/II}$$

)$^{+}$ Prinzipiell wäre natürlich auch eine Wanderung von Sauerstoffionen im Oxid denkbar. Welches Ion im Oxid tatsächlich beweglich ist, kann nur experimentell entschieden werden.

Die Dicke δ_{III} der Oxidschicht wird solange zunehmen, solange $I_{24} > 0$, d.h. $g_{IIIb/II} > g_{24}$ und damit

$$\Delta g_{24} = g_{IIIb/II} - g_{24} > 0$$

ist.

6.1.1.3 Einfluß der Anionen der Elektrolytlösung auf die Ruhespannung der Ga-Elektrode und auf ihre Schabahängigkeit.

Die Ruhespannungen des Systems Ga/wäßrige Lösung wurde im p_H-Bereich $1 \leq p_H \leq 3$ bei Vorgabe verschiedener Anionen im Elektrolyten gemessen. Dabei zeigte sich eine Anionenabhängigkeit der Ruhespannungen $U_{H,R}$ der nicht geschabten Elektroden (siehe Tab. 9 und das $U_H(a_i)$-Diagramm der Abb. 7)

Tabelle 9

Ruhespannungen an ungeschabtem ($U_{H,R}$) und geschabtem Gallium ($U_{H,S}$) in Lösungen vom p_H=2 mit verschiedenen Anionen (c_{Anion} = 0,5 Mol/l) bei 15° C.

Anion	$U_{H,R}$/mV	$U_{H,S}$/mV	$\Delta U_{H,S}$/mV
ClO_4^-	-390	-590	-200
SO_4^{-2}	-470	-580	-110
Cl^-	-500	-580	- 80

Dagegen erwiesen sich die während des Schabens der Elektrodenoberfläche gemessenen Ruhespannungen $U_{H,S}$, die durchwegs bei negativeren Werten lagen als die entsprechenden Ruhespannungen $U_{H,R}$ der ungeschabten Elektroden,

als praktisch unabhängig vom Anion der Elektrolytlösung (Tab. 9).

Nach dem Schaben steigt die Spannung in allen untersuchten Fällen wieder bis zum ursprünglichen Wert an, jedoch ist die dafür erforderliche Zeit Δt je nach dem Anion der Elektrolyten verschieden. Diese Zeit Δt ist am kleinsten bei chloridhaltigem Elektrolyten ($\Delta t \approx 5$ min bei $p_H = 2$); bei sulfathaltigen Elektrolyten beträgt sie etwa 10 min (bei $p_H = 2$), bei perchlorathaltigen ungefähr 25 bis 30 min (bei $p_H = 2$).

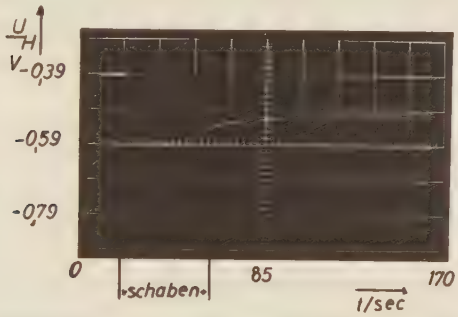

Abb. 17

Zeitlicher Verlauf der Ruhebezugsspannung des Systems $\underline{Ga/H_2O;10^{-2}\text{-aktive } HClO_4,\ 0{,}5m\ NaClO_4}$ (N_2-Atmosphäre; ϑ = 15°C) während des Schabens und nach dem Schaben der Elektrodenoberfläche.

Die Abhängigkeit der Ruhespannung des untersuchten Systems von den Anionen des Elektrolyten kann man auf der Grundlage der oben diskutierten Gesichtspunkte verstehen, wenn man die Möglichkeit des Einbaus und der Adsorption von Anionen in bzw. an die Oxiddeckschicht mit in die Betrachtung einbezieht. Die Ruhegalvanispannung der untersuchten Galliumelektroden setzt sich aus

drei Anteilen (siehe Phasenschema der Abb. 16) zusammen:

$$g_R = g_{I/IIIa,R} + U_{III,R} + g_{IIIb/II,R}$$

Da keiner der Summanden eine Gleichgewichtsspannung darstellt, sind sie von den Hemmungen der im gesamtstromlosen Zustand ablaufenden Vorgänge (siehe Kapitel 6.1.1.2) abhängig. Diese werden aber von dem Einbau und der Adsorption von Anionen in bzw. an die Oxiddeckschicht mitbestimmt.

Ueber den Anioneneinbau in anodisch gebildete Ga_2O_3-Schichten liegen bisher noch keine Messungen vor. Vielleicht tritt aber auch in dieser Hinsicht eine gewisse Analogie des Ga zum Al auf.

Die auf Aluminium teilanodisch gebildeten Al_2O_3-Schichten unterscheiden sich nach PULLEN[47]) je nach dem Elektrolyten, in dem sie erzeugt worden sind, erheblich in ihrer Zusammensetzung. So enthalten anodisch in H_2SO_4-Lösung gebildete Al_2O_3-Schichten 12 - 14 % SO_3, während in anderen Lösungen praktisch reines Al_2O_3 entsteht. Wenn sich die auf dem Ga gebildeten Ga_2O_3-Schichten in ähnlicher Weise unterscheiden, so könnte der Anioneneinfluß auf die Ruhespannung dadurch erklärt werden.

6.1.2 Das System Ga/saure wäßrige Lösung bei $I \neq 0$.

6.1.2.1 Intermittiert-galvanostatische Belastung des Systems Ga/saure wäßrige Lösung.

Die Abbildungen 18 bis 26 zeigen Beispiele für die an den Systemen

$Ga/H_2O;H_2SO_4(p_H=2$ oder $3)$, 0,5 m Na_2SO_4 und

Ga/H_2O; $HClO_4(p_H=2)$,0,5 m $NaClO_4$

gemessenen intermittierten anodischen Ladekurven.

Ein charakteristisches Merkmal dieser Oszillogramme ist der relativ langsame Anstieg der bei $I \neq 0$ zu messenden Bezugsspannung der genannten Systeme bis zum stationären Wert $U_{H,I,stat.}$. Die Zeitspanne vom Einschalten des Stromes bis zum Erreichen von $U_{H,I,stat.}$ liegt im p_H-Bereich $1 \leq p_H \leq 3$ in der Größenordnung von Minuten. Da die Anklingzeiten Δt der Grundpolarisationsarten bei den vorgegebenen Versuchsbedingungen wesentlich geringer sind ($\Delta t < 1$ sec), kann die langsame Spannungszunahme wohl nur auf das Wachsen einer Deckschicht zurückgeführt werden. Wenn schließlich eine stationäre Spannung $U_{H,I,stat.}$ erreicht ist, sollte demnach auch die stationäre Dicke der Deckschicht erreicht sein.

In diesem Zusammenhang sind zwei Fragen zu klären:

1) Welche Schicht wächst bei der anodischen Belastung auf?

2) Warum kommt das Schichtwachstum nach einiger Zeit zum Stillstand?

Zur Klärung der ersten Frage sind die in Kapitel 6.1.1 diskutierten Ergebnisse über die Ruhespannung der oben genannten Systeme und insbesondere ihre Schababhängigkeit bedeutsam. Aus ihnen ergibt sich, daß in dem untersuchten p_H-Bereich bereits bei $I = 0$ eine Ga_2O_3-Schicht bis zu einer stationären Dicke aufwächst. Die Annahme, daß diese Schicht bei gesamtanodischer Belastung weiterwächst, daß also die Halbzellreaktion

$$17)\quad 2_I Ga^{+3} + 3_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 + 6_{II}H^+$$

abläuft, ist daher naheliegend.

Das Ende des Schichtwachstums nach der Halbzellreak-

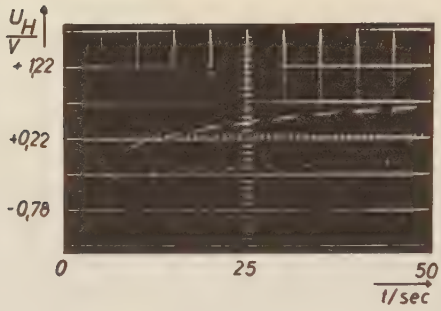

Abb. 18

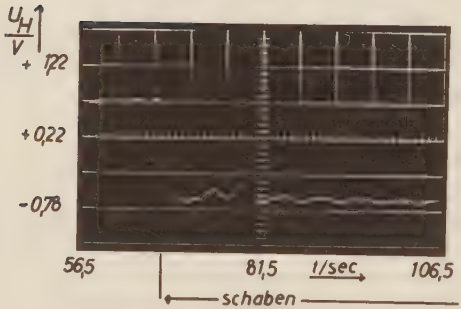

Abb. 19

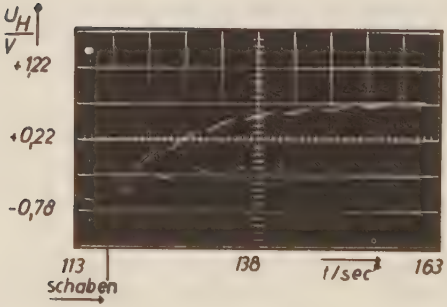

Abb. 20

Abb. 18 bis Abb. 20: System $\underline{Ga}/H_2O;H_2SO_4(p_H=2),0,5$ m Na_2SO_4 (N_2-Atmosphäre; $\sphericalangle = 15^\circ$ C). $U_H(t)_1$-Verlauf bei intermittiert-galvanostatischer anodischer Belastung mit i = + 0,3 mA/cm^2. In Abb. 19 wird die Elektrode während der Belastung geschabt.

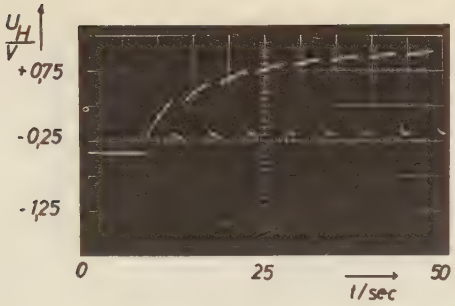

Abb. 21

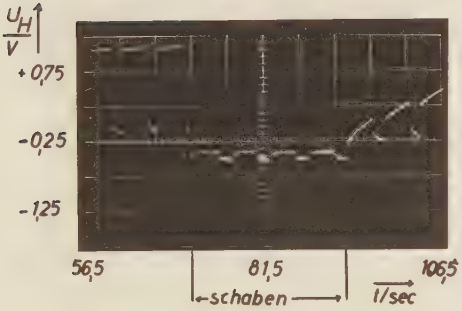

Abb. 22

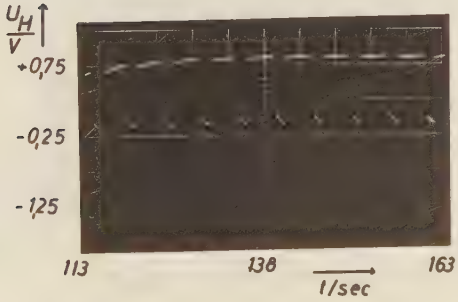

Abb. 23

Abb. 21 bis Abb. 23: System $\underline{\underline{Ga}}/H_2O;HClO_4(p_H=2),0,5$ m $NaClO_4$ (N_2-Atmosphäre; $\vartheta = 15^\circ$ C) $U_H(t)_1$-Verlauf bei intermittiert galvanostatischer anodischer Belastung mit i = + 0,4 mA/cm^2. In Abb. 22 wird die Elektrode während der Belastung geschabt.

tion 17) könnte durch das Einsetzen einer neuen Elektrodenreaktion bedingt sein. Als solche käme nur die O_2-Entwicklung nach

$$25) \quad {}_{II}H_2O \longrightarrow 1/2\,{}_{II}O_2 + 2\,{}_{II}H^+ + 2\,{}_{I}e^- \qquad (25)$$

in Frage, da die Ga_2O_3-Schicht nicht weiter oxydiert werden kann.

Die Ladekurven zeigen aber qualitativ den gleichen Charakter, wenn mit einer so kleinen Stromstärke belastet wird, daß die maximal erreichte Spannung unterhalb der Gleichgewichtsspannung der Sauerstoffelektrode (Vgl. Abb. 27 und Abb. 28) liegt.

Wird mit einer größeren anodischen Stromstärke belastet, so kann man in den intermittierten Ladekurven bei $U_H > U_{H,25}$ weder eine sprunghafte Aenderung der Polarisation noch eine solche der Ruhespannung beobachten, wie es beim plötzlichen Einsetzen einer neuen Elektrodenreaktion erwartet werden sollte. Die Polarisation und die Ruhespannung gehen vielmehr stetig in die stationären Werte über. Man kann also wohl auch die Sauerstoffentwicklung ausschließen. Diese konnte auch visuell nicht beobachtet werden.

Man kann die gefundenen $U_H(t)_1$-Kurven verstehen, wenn man annimmt, daß die auf Ga aufwachsende Ga_2O_3-Schicht porös ist, daß aber die Poren nicht bis zur Metalloberfläche reichen. In diesem Falle kann die anodische O_2-Entwicklung durch die Schicht verhindert werden.

Einen derartigen Aufbau zeigen nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen die bei der anodischen Belastung von Aluminium in Al_2O_3- ungesättigten Elektrolyten entstehenden Al_2O_3-Schichten (siehe Abb. 29). Da die an diesem System gemessenen Ladekurven einen ähnlichen Verlauf

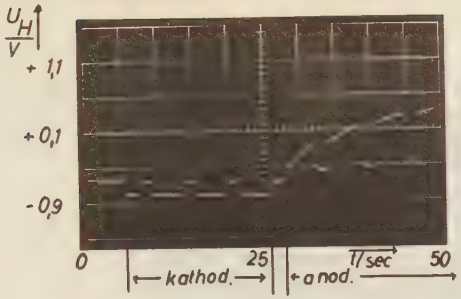

Abb. 24

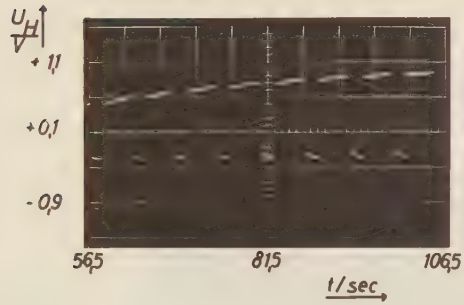

Abb. 25

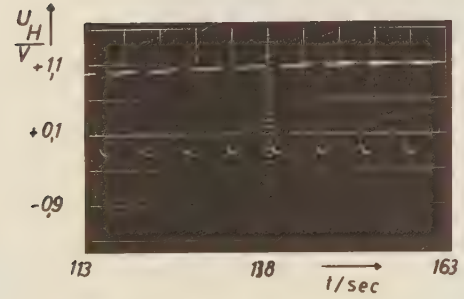

Abb. 26

Abb. 24 bis Abb. 26: System $\underline{\underline{Ga}}/H_2O;H_2SO_4(p_H=3);0{,}5$ m Na_2SO_4 (N_2-Atmosphäre; $\vartheta = 15^\circ$ C). $U_H(t)_i$-Verlauf bei intermittiert-galvanostatischer anodischer Belastung mit i = 0,4 mA/cm^2 nach intermittiert-galvanostatischer kathodischer Belastung mit i =-0,4 mA/cm^2.

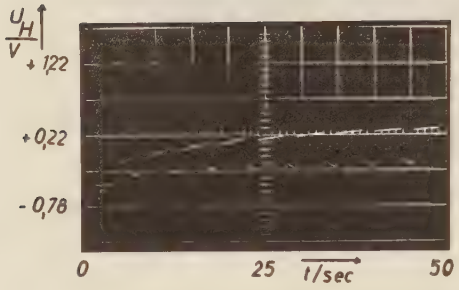

Abb. 27

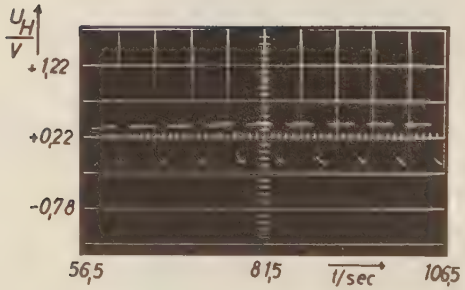

Abb. 28

Abb. 27 u. Abb. 28: System $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; $H_2SO_4(p_H=2)$;0,5 m Na_2SO_4 (N_2-Atmosphäre; ϑ = 15° C). $U_H(t)_1$-Verlauf bei intermittiert-galvanostatischer anodischer Belastung mit i = 0,2 $\frac{mA}{cm^2}$.

aufweisen[48]) wie die beim Ga gefundenen, erscheint die Annahme, daß die auf dem Ga entstehende Ga_2O_3-Schicht eine ähnliche Struktur aufweist, nicht unberechtigt.

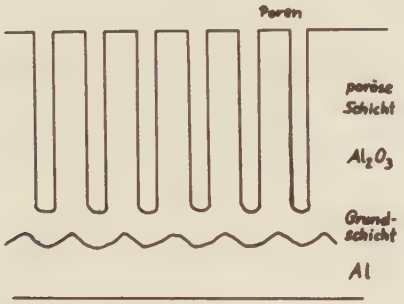

Abb. 29

Schematischer Schnitt durch eine poröse Al_2O_3-Schicht mit vollständig deckender Grundschicht auf Al.

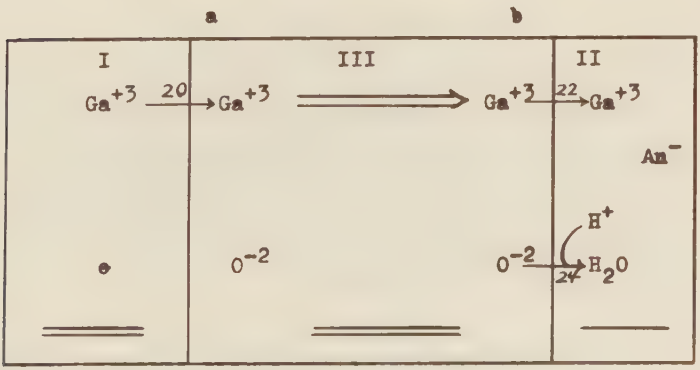

Abb. 30

Phasenschema einer Ga-Deckschichtelektrode bei gesamtanodischer Belastung.

Die Vorgänge bei anodischem Stromfluß können dann anhand des Phasenschemas der Abb. 30 diskutiert werden. Nach diesem laufen an der Phasengrenze I/IIIa die Elektrodenreaktion

$$20)\quad {}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{IIIa}Ga^{+3},$$

an der Phasengrenze IIIb/II die Elektrodenreaktionen

$$22)\quad {}_{IIIb}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3}$$

und

$$24)\quad {}_{IIIb}O^{-2} + 2\,{}_{II}H^{+} \longrightarrow {}_{II}H_2O$$

ab. Die Halbzellreaktion 17) soll durch Kombination der Elektrodenreaktionen 20) und -24) mit dem Ga^{+3}-Transport durch die Schicht zustandekommen.

Nach Einschalten des anodischen Stromes I wächst anfänglich die Ga_2O_3-Schicht; die Elektrodenreaktion 24) läuft also zunächst in anodischer Richtung ab. Es ist

$$I = I_{20} = {}_{III}I_{Me^+} = I_{22} + I_{24}$$

Da das gebildete Ga_2O_3 porös aufwächst, wird die Fläche der Phasengrenze IIIb/II vergrößert und damit die zur Aufrechterhaltung des Stromes $I_{IIIb/II} = I$ erforderliche Polarisation $\Delta g_{IIIb/II}$ verringert (siehe Abb. 31). Wenn auf diese Weise schließlich $g_{IIIb/II} = g_{24}$ wird, kommt die Elektrodenreaktion 24) zum Stillstand und es läuft nur noch die Halbzellreaktion

$$6)\quad {}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3}$$

als Folgekombination der Elektrodenreaktion 20), des Ga^{+3}-Transportes durch die Schicht und der Elektrodenreaktion 22)

mit der Stromstärke

$$I_6 = I_{20} = {}_{III}I_{Me^+} = I_{22} = I$$

ab.

Man kann dies auch so ausdrücken, daß sich nach dem Erreichen der stationären Polarisation die anodische Schichtbildungsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Schichtauflösung durch den Elektrolyten die Wage halten.

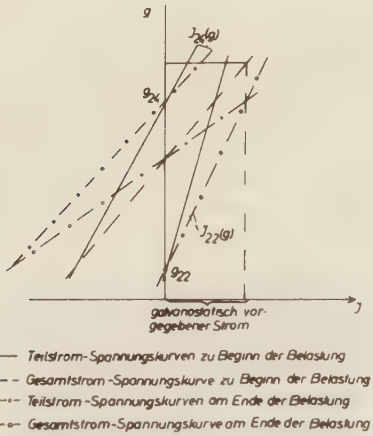

Abb. 31

Schematische Darstellung der Aenderung der Teilstrom-Spannungskurven der Elektrodenreaktionen 22) und 24) bei Aenderung der Größe der Grenzfläche zwischen Oxid und Elektrolytlösung am Stoffsystem $Ga/Ga_2O_3/Lsg.$

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der in den Abb. 21 bis 28 gezeigten Oszillogramme ist der Anstieg der in den Ruheintervallen zu beobachtenden Spannung $U_{H,R}$ mit der Dauer der anodischen Belastung. Dieses Anwachsen der Ruhespannung findet erst dann ihr Ende, wenn auch die Polarisation ihren stationären Wert erreicht hat. Da aber die Ruhespannung der untersuchten Systeme nach Kapitel 6.1.1 eine Mischspannung ist, und da von den Elektrodenreaktionen, die diese Mischspannung bedingen, durch die Ga_2O_3-Deckschicht die teilkathodische H_2-Entwicklung weniger stark gehemmt wird als die im Ruhezustand ablaufenden teilanodischen Elektrodenreaktionen, muß der Anstieg der Ruhespannung mit wachsender Dicke der Deckschicht sogar erwartet werden.

Eine Bestätigung der aus den gemessenen $U_H(t)_I$-Kurven gezogenen Folgerungen liefern die Schabversuche. Wird die Elektrode während der anodischen Belastung geschabt (siehe Abb. 19 und Abb. 22), so kann sich auf ihrer Oberfläche keine Deckschicht ausbilden. Die zu beobachtende Polarisation ist dementsprechend relativ gering und besteht nur aus verhältnismäßig schnell anklingenden Anteilen. Ebenso liegt die in den Ruheintervallen zu beobachtende Bezugsspannung $U_{H,S}$ negativer als die Ruhespannung einer entsprechenden ungeschabten Elektrode und bleibt im Gegensatz zu dieser während der gesamten Belastung konstant.

Nach dem Abschluß des Schabens steigen $U_{H,R}$ und $U_{H,I}$ wegen der dann einsetzenden Schichtbildung an. (Abb. 20 und 24).

Die bei anodischer Belastung einer Ga-Elektrode in saurer Lösung entstehende poröse Ga_2O_3-Schicht, deren Dicke von der angewandten Stromstärke abhängig ist, sollte sich

nach Abschalten des anodischen Stromes irreversibel bis zu der im gesamtstromlosen Zustand stationären Dicke im Elektrolyten auflösen. Wenn man also eine solche Elektrode mit einer gewissen Stromdichte anodisch bis zum Erreichen der stationären Polarisation belastet, darauf den Strom abschaltet und nach einer Wartezeit von einigen Minuten erneut einschaltet, so sollte die zu messende Anfangspolarisation

$$\Delta U_{H,Anf.} = (U_{H,I} - U_{H,R})_{Anf.}$$

der Elektrode mit zunehmender Wartezeit abnehmen.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden die Oszillogramme der Abb. 32 bis 35 aufgenommen. In allen Fällen wurde das System $\underline{Ga}/H_2O;H_2SO_4(p_H=3)$, 0,5 m Na_2SO_4 mit der Stromdichte $i = + 0{,}8\ mA/cm^2$ bis zum Erreichen des stationären Wertes der Spannung $U_{H,I}$ belastet. Dann wurde der Strom abgeschaltet. Nach den in Tab. 10 angegebenen Wartezeiten wurde die Elektrode erneut mit dieser Stromdichte belastet.

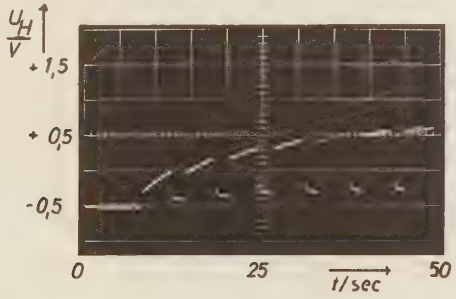

Abb. 32

System: $\underline{Ga}/H_2O;H_2SO_4(p_H=3)$, 0,5 m Na_2SO_4 (N_2-Atmosphäre, $\vartheta = 15^\circ$ C) $U_H(t)_i$-Verlauf bei intermittiert galvanostatischer anodischer Belastung mit $i = + 0{,}8\ mA/cm^2$.

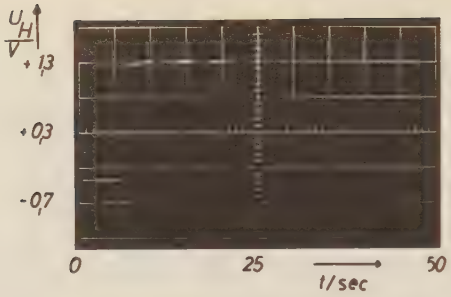

Abb. 33

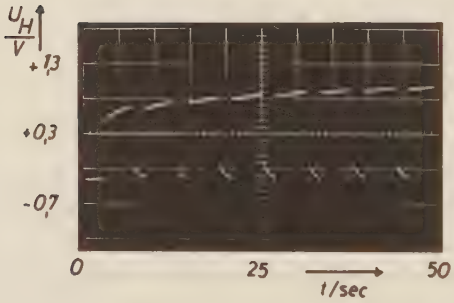

Abb. 34

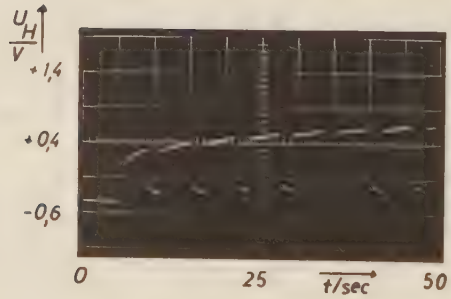

Abb. 35

Abb. 33 bis Abb. 35: System: wie bei Abb. 32. $U_H(t)_1$-Verlauf bei intermittiert-galvanostatischer anodischer Belastung mit i = +0,8 mA/cm^2 nach vorausgehender anodischer Belastung mit der gleichen Stromdichte. Ruhezeiten zwischen erster und zweiter Belastung: 224 sec bzw. 680 sec bzw. 980 sec.

Aus Tabelle 10 ergibt sich, daß die (in einer Zeit von weniger als 10^{-1} sec anklingende) Anfangspolarisation $\Delta U_{H,Anf.}$ umso kleiner ist, je länger nach dem Abschalten der vorausgehenden Belastung bis zum Wiedereinschalten des Stromes gewartet wurde.

Als Anfangspolarisation wurde in Tabelle 10 jeweils der in einer Zeit von etwa 10^{-1} sec anklingende Polarisationsanteil angegeben, weil dieser Anteil sicher die Widerstandspolarisation enthält, die durch die Ga_2O_3-Deckschicht bedingt wird.

Tabelle 10

Die am System Ga/H_2O, H_2SO_4(p_H=3); 0,5 m Na_2SO_4(N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C) bei galvanostatischer anodischer Belastung mit der Stromdichte i = + 0,8 mA/cm² gemessenen Anfangspolarisationen in Abhängigkeit von den Wartezeiten nach vorausgehender anodischer Belastung mit der gleichen Stromdichte.

Wartezeit Δt/sec	Anfangspolarisation $\Delta U_{H,Anf.}$/mV	Abb.
144	+ 1700	-
224	+ 1600	33
680	+ 760	34
980	+ 400	35
1280	+ 300	-
∞ (ohne vorherige Belast.)	+ 200	32

Belastet man nach dem zweiten Einschalten des Stromes genügend lange, so wird in jedem Falle etwa der gleiche

Endwert der Polarisation (1750 mV) erreicht. Man findet also tatsächlich das erwartete Absinken der Anfangspolarisation $\Delta U_{H,Anf.}$ mit Δt.

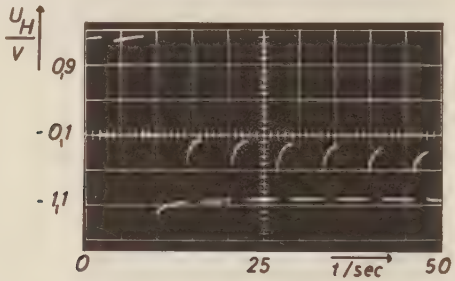

Abb. 36

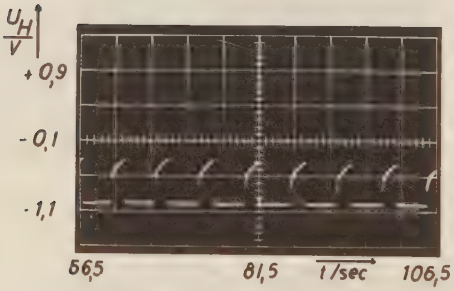

Abb. 37

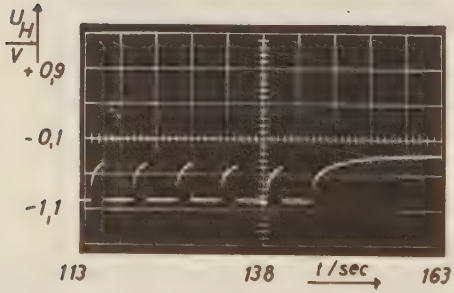

Abb. 38

Abb. 36 bis Abb. 38: System $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; H_2SO_4 (p_H=0) (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C) $U_H(t)_i$-Verlauf bei intermittiert galvanostatischer kathodischer Belastung mit i = - 8,5 mA/cm^2.

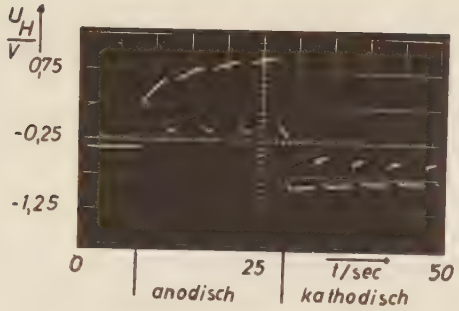

Abb. 39

System $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; $HClO_4(p_H=2)$; 0,5 m $NaClO_4$, (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C), $U_H(t)_i$-Verlauf bei intermittiert galvanostatischer anodischer und kathodischer Belastung mit $i = + 0{,}5$ mA/cm^2 bzw. $i = - 0{,}5$ mA/cm^2.

Die Abb. 36 bis 39 geben Beispiele für die an den Systemen $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; H_2SO_4 (p_H=0) und $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; $HClO_4(p_H=2)$;0,5 m $NaClO_4$ nach vorausgehender anodischer Belastung auftretenden kathodischen intermittierten Ladekurven.

An diesen $U_H(t)_i$-Kurven ist die Abnahme der in den Ruheintervallen auftretenden Spannung $U_{H,R}$ und der kathodischen Polarisation mit zunehmender Dauer der kathodischen Belastung bemerkenswert. Z.B. ändert sich die Ruhespannung $U_{H,R}$ des Systems $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; $H_2SO_4(p_H=0)$ bei intermittiert galvanostatischer kathodischer Belastung mit $i = - 8{,}5$ mA/cm^2 nach vorausgehender anodischer Belastung in etwa 90 sec von -100 mV auf -450 mV. Gleichzeitig nimmt im Verlaufe dieser Zeit die kathodische Polarisation von $\Delta U_{H,I,Anf.} = -1150$ mV auf $\Delta U_{H,I,Ende} = -550$ mV ab.

Auch diese Versuchsergebnisse sind mit dem bisherigen Bild vereinbar. Durch die kathodische Belastung der Elektroden wird die anodisch gebildete Ga_2O_3-Schicht beseitigt und damit der Polarisationswiderstand verringert.

Der negative Wert der Ruhespannung erklärt sich aus der - bereits aus den Ergebnissen der Schabversuche abgeleiteten - Tatsache, daß die Ga_2O_3-Deckschicht die im gesamtstromlosen Zustand ablaufende teilkathodische H_2-Entwicklung weniger stark hemmt als die bei i = 0 ablaufenden teilanodischen Elektrodenreaktionen.

6.1.2.2 Potentiostatisch gemessene stationäre Strom-Spannungs-Kurven des Systems Ga/schwefelsaure wäßrige Lösung.

Die Abbildungen 40 bis 42 zeigen potentiostatisch gemessene stationäre Strom-Spannungs-Kurven ungeschabter und geschabter Galliumelektroden in schwefelsauren Lösungen mit verschiedenem p_H.

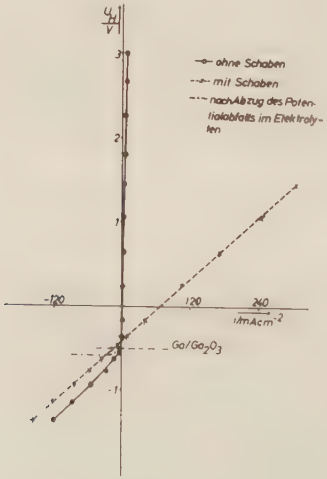

Abb. 40

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurven an ungeschabtem und geschabtem Ga in 1-aktiver H_2SO_4, (N_2-Atmosphäre; ϑ = 15° C)

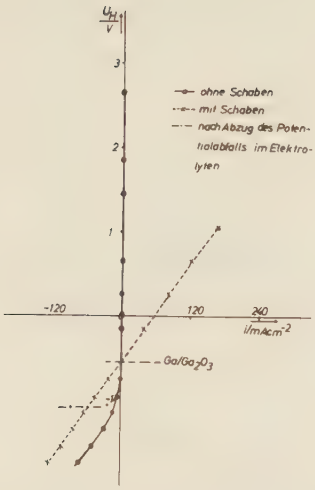

Abb. 41

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurven an ungeschabtem und geschabtem Ga in H_2O; $H_2SO_4(p_H=1)$;0,5 m Na_2SO_4 (N_2-Atmosphäre, $\vartheta = 15^\circ$ C)

Der bei anodischer Belastung dieser Elektroden auftretende Polarisationswiderstand wird durch das Schaben der Metalloberfläche ganz erheblich verringert. Dies darf man wohl darauf zurückführen, daß durch die Beseitigung einer auf dem Metall vorliegenden Deckschicht die Hemmungen der ablaufenden Elektrodenreaktionen stark vermindert werden.

Auch die in Kapitel 6.1.2.1 diskutierten galvanostatischen Messungen zeigten, daß bei anodischer Belastung des Galliums in schwefelsauren Lösungen mit einem p_H zwischen 0 und 3 auf dem Metall eine Deckschicht, nämlich eine Ga_2O_3-Schicht, aufwächst. Die galvanostatischen Messungen führten weiterhin zu der Annahme, daß diese Ga_2O_3-Schicht porös ist. Dies wird durch die potentiostatisch gemessenen

stationären Strom-Spannungs-Kurven ungeschabter Gallium-elektroden in schwefelsauren Lösungen (Abb. 43 bis 45) bestätigt.

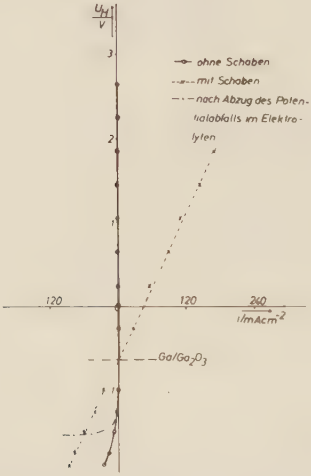

Abb. 42

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurven an ungeschabtem und geschabtem $\underline{\underline{Ga}}$ in H_2O; H_2SO_4(p_H=2), 0,5 m Na_2SO_4 (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C).

Bei potentiostatischer anodischer Belastung einer Deckschichtelektrode mit porenfreier Deckschicht ist der stationäre Metallionenteilstrom im allgemeinen unabhängig von der vorgegebenen Bezugsspannung. Beispiele dafür bieten passives Eisen und passives Chrom.

Ein derartiger $U_H(i)$-Verlauf kommt im einfachsten Fall folgendermaßen zustande:
Gibt man an der in Abb. 43 dargestellten Deckschichtelektrode potentiostatisch die Bezugsspannung U_B vor, so stellt sich im stationären Zustand an der Phasengrenze IIIb/II die Galvanispannung $g_{IIIb/II} = g_{28}$ ein, sodaß wegen $I_{28} = 0$ die Dicke der

Deckschicht δ_{III} konstant bleibt.

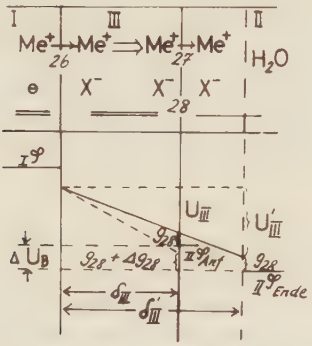

Abb. 43

Oertlicher Verlauf des inneren elektrischen Potentials bei einer potentiostatisch belasteten Deckschichtelektrode.

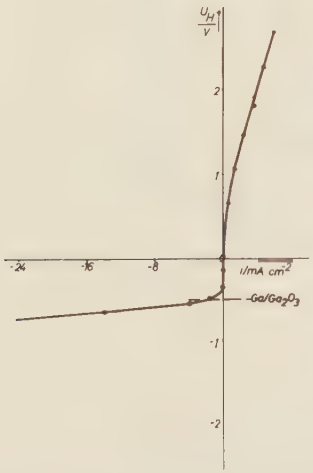

Abb. 44

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; $H_2SO_4(p_H=0)$, (N_2-Atmosphäre, $\vartheta = 15^\circ$ C).

Dann ist $I = I_{I/IIIa} = I_{26} = {}_{III}I_{Me^+} = I_{IIIb/II} = I_{27}$. Vergrößert man nun U_B um ΔU_B, so bedeutet dies eine Vergrößerung der Ueberspannungen der Elektrodenreaktionen 26) bis 28) und der elektrischen Feldstärke $E_{III} = U_{III} / \delta_{III}$ in der Deckschicht. Dadurch nimmt der Gesamtstrom zunächst zu. Da nun aber insbesondere $I_{28} \neq 0$ ist, wächst die Deckschicht weiter. Dies bedingt eine Abnahme der für die Stromstärke ${}_{III}I_{Me^+}$ maßgeblichen Feldstärke E_{III}. Damit nimmt auch $I = {}_{III}I_{Me^+} = I_{27} + I_{28}$ wieder ab. Dadurch geht Δg_{28} schließlich wieder auf Null zurück. Da nun die Deckschicht nicht mehr weiter wächst, ist der stationäre Zustand wieder erreicht. Nun fließt bei vergrößerter Schichtdicke δ'_{III} der gleiche Strom $I = I_{27}$ wie vor der Spannungserhöhung.

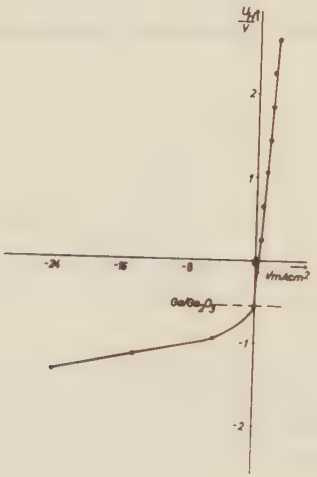

Abb. 45

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; H_2SO_4 (p_H=1);0,5 m Na_2SO_4 (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C)

Die gesamte Spannungserhöhung ΔU_B tritt also im stationären Zustand als Zuwachs der Spannung in der Deckschicht auf: $U'_{III} = U_{III} + \Delta U_{III} = U_{III} + \Delta U_B$.

Ist dagegen die bei anodischer Belastung des Metalls entstehende Schicht porös, so muß man erwarten, daß der stationäre anodische Strom mit steigender Bezugsspannung zunimmt.

Bei den experimentell gefundenen Strom-Spannungs-Kurven von ungeschabten Galliumelektroden in schwefelsauren Lösungen mit einem p_H zwischen 0 und 2 (Abb. 43 bis 45) nimmt der anodische Strom mit steigender Spannung zu, wie es bei anodischem Wachsen einer porösen Deckschicht zu erwarten ist.

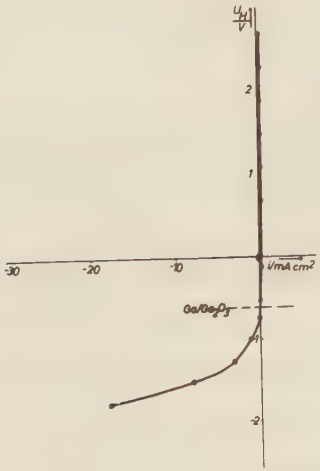

Abb. 46

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems $\underline{\underline{Ga}}/H_2O;H_2SO_4(p_H=2)$; 0,5 m Na_2SO_4 (N_2-Atmosphäre, $\vartheta = 15^\circ$ C).

An den Strom-Spannungs-Kurven, die am System $\underline{\underline{Ga}}/H_2O;H_2SO_4 (0 \leq p_H \leq 2)$ während des Schabens der Galliumoberfläche gemessen wurden (Abb. 40 bis 42), ist der lineare Verlauf über den gesamten anodischen und kathodischen Belastungsbereich besonders bemerkenswert. Diese Geradlinigkeit legt die Vermutung nahe, daß hier - ähnlich wie beim geschabten Chrom[43] - der Polarisationswiderstand zu einem wesentlichen Teil durch den Ohmschen Elektrolytwiderstand zwischen Elektrodenoberfläche und Lugginkapillare bedingt wird. Der Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und Lugginkapillare betrug bei den Schabversuchen etwa 4-5 mm. Die aus den Neigungen der in Abb. 40 bis 42 dargestellten $U_H(i)$-Kurven von geschabten Galliumelektroden in schwefelsauren Lösungen zu entnehmenden Polarisationswiderstände $\tilde{R}_p = dU_H/di$ sollten also in der Größenordnung der Produkte $\sigma \cdot 1cm$ liegen. Dabei ist σ der spezifische Widerstand der zugehörigen Elektrolytlösung.

Tabelle 11

Polarisationswiderstände von geschabten Galliumelektroden in schwefelsauren Lösungen und spezifische Widerstände dieser Lösungen. ($\vartheta = 15^0$ C)

System	p_H	$\tilde{R}_p / \Omega \cdot cm^2$	$\sigma / \Omega \cdot cm$
$\underline{\underline{Ga}}/H_2O;H_2SO_4$	0	6	3,8
$\underline{\underline{Ga}}/H_2O;H_2SO_4;0,5\ m\ Na_2SO_4$	1	9,1	17,8
$\underline{\underline{Ga}}/H_2O;H_2SO_4;0,5\ m\ Na_2SO_4$	2	15,2	20,0

In Tabelle 11 sind die gemessenen Polarisationswiderstände und die spezifischen Widerstände der zugehörigen Elektrolytlösungen zusammengestellt.

Noch nicht geklärt ist die bei potentiostatischer katho-

discher Belastung (Abb. 40 - 42) fester Ga-Elektroden in schwefelsauren Lösungen auftretende Stromzunahme beim Schaben der Elektrodenoberfläche; denn dieser Schabeffekt ist auch zu beobachten, wenn die vorgegebene Bezugsspannung unterhalb der Gleichgewichtsbezugsspannung der Elektrodenreaktion 17) liegt, wenn also im stationären Zustand kein Ga_2O_3 mehr auf der Elektrode vorliegen sollte. Der Effekt ist wohl zu groß, als daß man ihn auf die Störung der Diffusionsschicht durch den Schaber und auf die Beseitigung von sonst an der Elektrodenoberfläche haftenden, hemmend wirkenden H_2-Blasen durch das Schaben zurückführen könnte. Darüber hinaus scheint in diesem Belastungsgebiet am ungeschabten Gallium noch eine zusätzliche Hemmung des kathodischen Stroms wirksam zu sein.

Eventuell spielt hier eine Wasserstoffchemisorptionsschicht oder ein Oberflächenhydrid eine Rolle.

Auch die Möglichkeit, daß in den untersuchten Lösungen auf dem Gallium anstelle von Ga_2O_3-Schichten basische Galliumsulfatschichten gebildet werden, muß ins Auge gefaßt werden. Allerdings läßt sich die Gleichgewichtsbezugsspannung der entsprechenden Halbzellreaktionen nicht angeben, da die Löslichkeit der basischen Galliumsulfate nicht bekannt ist.

6.2 Meßergebnisse an festem Gallium in neutraler Lösung.

Die in Abschnitt 6.1 diskutierten stationären Strom-Spannungs-Kurven und Ladekurven haben gezeigt, daß der bei anodischer Belastung von festem Ga in sauren Elektrolytlösungen auftretende Polarisationswiderstand zu einem wesentlichen Teil durch eine anodisch auf dem Metall gebildete Ga_2O_3-Schicht bedingt wird. Der Polarisationswiderstand ist daher stark von der Löslichkeit des Ga_2O_3 in dem verwendeten Elektrolyten abhängig. Es erschien daher aufschlußreich, die Messungen auch auf das ungefähr neutrale Gebiet, in dem das Minimum der Löslichkeit des Ga_2O_3 liegt (siehe Abb. 2), auszudehnen.

Diese Messungen sind allerdings insofern problematisch, als sie die Verwendung von Pufferlösungen erforderlich machen, wodurch zusätzliche Effekte, z.B. das Auftreten von Salzdeckschichten, bedingt werden können. Um dies wenigstens bis zu einem gewissen Grade kontrollieren zu können, wurden Messungen in folgenden verschiedenen Pufferlösungen durchgeführt:

1) H_2O; KH_2PO_4, Na_2HPO_4 ($p_H = 7{,}0$)

2) H_2O; CH_3COOH, CH_3COONa ($p_H = 5{,}4$)

6.2.1 Das System Ga/neutrale Pufferlösung im gesamtstromlosen Zustand.

Die Ruhespannung des Systems $\underline{\underline{Ga}}/H_2O;KH_2PO_4,Na_2HPO_4$ ($p_H = 7$) ist nicht sehr gut reproduzierbar. Einigermaßen reproduzierbare Werte erhält man nach längerer kathodischer Belastung. Nach dem Abschalten des kathodischen Stroms ändert sich die Ruhespannung zunächst über einige Zeit und erreicht nach etwa einer Stunde einen konstanten Wert von - 450 mV bis - 460 mV (siehe Abb. 7).

Schabt man die Elektrode im gesamtstromlosen Zustand, so ändert sich ihre Ruhespannung um etwa 400 mV auf

$$U_{H,S} = - 850 \text{ mV}$$

Nach dem Schaben geht die Ruhespannung des Systems im Verlauf von etwa 70 min wieder auf den ursprünglichen Wert zurück.

Dieses Verhalten läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß hier - ebenso wie in saurer Lösung - am geschabten Gallium die Elektrodenreaktion

$$19) \quad {}_{II}H^+ + {}_{I}e \longrightarrow 1/2\ {}_{II}H_2$$

in teilkathodischer und die Elektrodenreaktion

17) $2_{I}Ga^{+3} + 3_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 + 6_{II}H^{+}$

in teilanodischer Richtung abläuft (s. Abb. 7). Dadurch entsteht gesamtstromlos eine Ga_2O_3-Schicht (s. Abb. 16). Die positivere Ruhespannung des Systems mit ungeschabter Galliumoberfläche wäre dann ebenso zu deuten wie beim System $\underline{\underline{Ga}}$/saure wäßrige Lösung (siehe S. 44)

Allerdings könnte anstelle der Elektrodenreaktion 17) auch eine Elektrodenreaktion ablaufen, die zur Bildung einer Deckschicht aus basischem oder neutralem Galliumphosphat führt, z.B.

$$ {}_{I}Ga^{+3} + {}_{II}H_2PO_4^{-} \longrightarrow {}_{III}GaPO_4 + 2_{II}H^{+}. $$

Aehnlich verhält sich das System

$$ \underline{\underline{Ga}}/CH_3COOH, CH_3COONa \ (p_H=5{,}4). $$

An ungeschabten und geschabten Galliumelektroden in diesem Azetatpuffer wurden die Ruhespannungen

$$ U_{H,R} = -400 \text{ mV} \quad \text{bzw.} \quad U_{H,S} = -740 \text{ mV} $$

gemessen.

Auch in diesem Falle könnte bei I=0 die Elektrodenreaktion 19) teilkathodisch, die Elektrodenreaktion 17) teilanodisch ablaufen. Es wäre aber auch möglich, daß zusammen mit der teilkathodischen Wasserstoffentwicklung die teilanodische Bildung eines basischen Galliumazetats erfolgt.

6.2.2 Das System $\underline{\underline{Ga}}$/neutrale Pufferlösung bei $I \neq 0$

Bei galvanostatischer anodischer Belastung von festem Ga in einem Phosphatpuffer vom $p_H=7$ steigt die Polarisation bereits bei Anwendung von relativ geringen Stromdichten zu sehr hohen Werten an (siehe Abb. 47 und 48). Die Spannung $U_{H,I}$ kann in wenigen Minuten nahezu linear mit der Zeit bis auf über 100 V ansteigen. Die Geschwindigkeit des Span-

nungswachstums $dU_{H,I}/dt$ ist dabei erwartungsgemäß umso größer, je größer die angewandte Stromdichte ist.

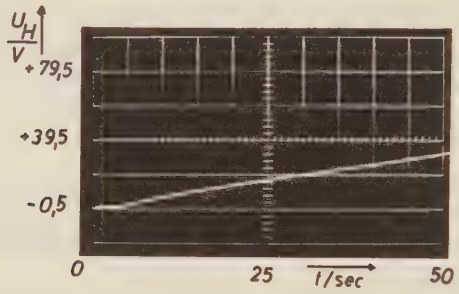

Abb. 47

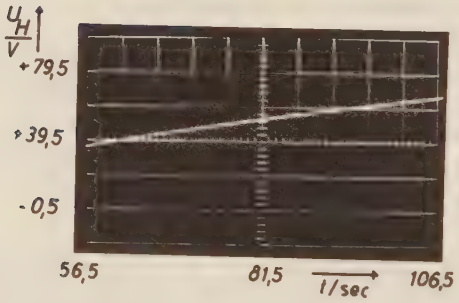

Abb. 48

Abb. 47 und Abb. 48: System Ga/H_2O; KH_2PO_4,Na_2HPO_4 (p_H = 7) (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C) $U_H(t)_i$-Verlauf bei galvanostatischer anodischer Belastung mit i = +4 mA/cm^2.

Wesentlich höhere Bezugsspannungen als 100 V konnten nicht erreicht werden. Die Spannung schwankt von einem gewissen Wert ab plötzlich stark hin und her, nimmt aber im ganzen nicht mehr zu. In der Nähe der Elektrode ist dann deutlich ein knisterndes Geräusch zu hören.

Ein ganz ähnliches Verhalten ist vom Al[49]) und insbe-

sondere vom Ta, aber auch von einer ganzen Reihe anderer Metalle schon lange bekannt. Beim Ga wurden ähnliche Beobachtungen bereits von EINECKE[35]) gemacht.

Die gefundenen Spannungs-Zeit-Verläufe lassen sich nur verstehen, wenn man annimmt, daß bei der galvanostatischen anodischen Belastung eine schlecht leitende Deckschicht auf der Galliumoberfläche aufwächst.

Diese Deckschicht besteht wahrscheinlich aus Ga_2O_3. In diesem Falle läuft bei anodischer Belastung die Halbzellreaktion

$$17)\quad 2_I Ga^{+3} + 3_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 + 6_{II}H^+$$

ab (siehe S. 77). Da die aufwachsende Schicht von dem verwendeten Elektrolyten kaum gelöst wird, nimmt ihre Dicke δ_{III} während der galvanostatischen anodischen Belastung dauernd zu. Dadurch steigt der Potentialabfall

$$U_{III} = E_{III} \cdot \delta_{III} \quad (E_{III}\text{Feldstärke})$$

in der Schicht und damit auch die meßbare Bezugsspannung $U_{H,I}$ dauernd an.

Da außer der Halbzellreaktion 17) offensichtlich keine Halbzellreaktion ablaufen kann (siehe S. 80), erreicht die Bezugsspannung $U_{H,I}$ sehr hohe Werte. Das Spannungswachstum findet sein Ende durch den elektrischen Durchschlag der Schicht. Dies macht sich durch die oben erwähnten Spannungsschwankungen und ein deutlich hörbares Geräusch bemerkbar.

Durch Schaben der Elektrodenoberfläche während der anodischen Belastung bricht die Polarisation sofort bis auf einen sehr kleinen Betrag zusammen (siehe Abb. 49 und 50), was nach der angegebenen Deutung der an den ungeschabten Elektroden gemessenen Ladekurven auch zu erwarten ist. Beendet man das Schaben noch während der anodischen Belastung,

so steigt die Bezugsspannung $U_{H,I}$ erneut an.

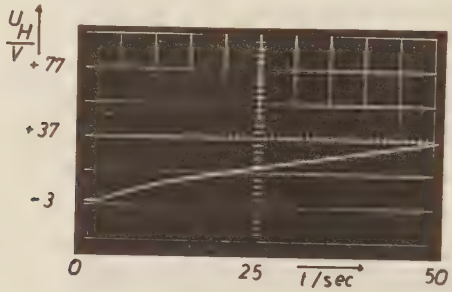

Abb. 49

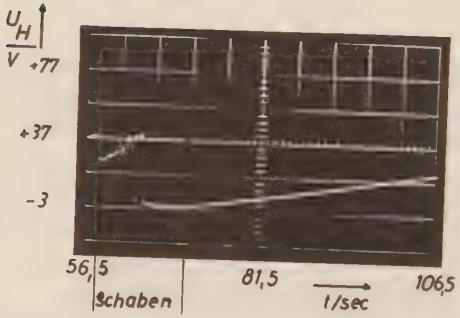

Abb. 50

Abb. 49 und Abb. 50: System $\underline{Ga}/H_2O;KH_2PO_4,Na_2HPO_4(p_H=7)$ (N_2-Atmosphäre, ϑ= 15° C), $U_H(t)_i$-Verlauf bei galvanostatischer anodischer Belastung mit i = + 4,5 mA/cm^2. Abb. 50: Schaben des Galliums während der anodischen Belastung.

Bei galvanostatischer anodischer Belastung von festem Ga in einem Phosphatpuffer vom p_H=7 wird die Gleichgewichtsbezugsspannung der Elektrodenreaktion

$$25)\quad {}_{II}H_2O \longrightarrow 1/2\,{}_{II}O_2 + 2\,{}_{II}H^+ + 2\,{}_{I}\ominus$$

weit überschritten. Trotzdem läuft diese Elektrodenreaktion nicht ab. Sie ist also - nachdem die stofflichen und

thermodynamischen Voraussetzungen für ihren Ablauf gegeben sind - außerordentlich stark gehemmt. Ursache für diese starke Hemmung kann nicht einfach eine geringe Elektronenleitfähigkeit der Deckschicht auf der Galliumoberfläche sein; denn kathodisch ablaufende Elektronenelektrodenreaktionen werden durch diese Deckschicht weit weniger gehemmt. Dies zeigen die Oszillogramme der Abb. 51 bis 53.

Diese Oszillogramme sind das Ergebnis eines Versuches, bei dem eine feste Ga-Elektrode in einem Phosphatpuffer (p_H = 7) anodisch mit der konstanten Stromdichte i = 4 $mA.cm^{-2}$ belastet wurde. Nachdem eine Polarisation von ca. 40 V erreicht war, wurde der anodische Strom kurzzeitig unterbrochen. Nach der Unterbrechung stieg die Polarisation praktisch momentan wieder auf den gleichen Wert, den sie beim Ausschalten des Stromes hatte, weil nun die bei der vorherigen anodischen Belastung gebildete Schicht bereits vorlag.

Anschließend wurde auf kathodische Belastung mit der Stromdichte i = - 4 mA/cm^2 umgeschaltet. Während der kathodischen Belastung trat bei relativ geringer kathodischer Polarisation deutlich sichtbare Wasserstoffentwicklung auf. Dabei wird die Deckschicht während der kurzen Zeit der kathodischen Belastung offenbar kaum verändert; denn wenn man nun wieder auf anodische Belastung umschaltet, so steigt die Polarisation wieder sehr schnell auf den Wert den sie vor dem Umschalten von anodischer auf kathodische Belastung hatte. Eine kathodische Reduktion der anodisch gebildeten Deckschicht konnte erst nach sehr viel längerer kathodischer Belastung beobachtet werden.

Demnach kann also die kathodische Halbzellreaktion

$$19)\quad {}_{II}H^{+} + {}_{I}e^{\ominus} \longrightarrow 1/2\,{}_{II}H_2$$

ablaufen, obwohl die gleiche Deckschicht, die eine anodische Sauerstoffentwicklung vollkommen unterbindet, noch immer vorhanden ist.

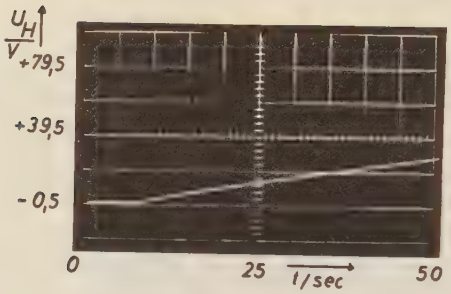

Abb. 51

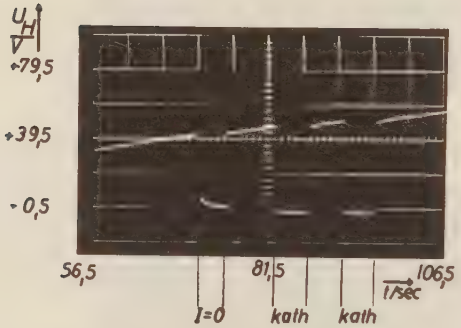

Abb. 52

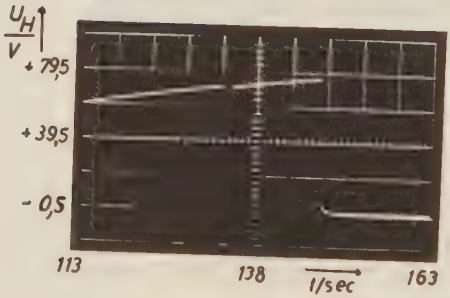

Abb. 53

Abb. 51 bis Abb. 53: System $\underline{\underline{Ga}}/H_2O;KH_2PO_4,Na_2HPO_4$ (p_H=7) (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C). $U_H(t)_i$-Verlauf bei anodischer Belastung mit i = + 4 mA/cm^2.

Abb. 52: Unterbrechung der anodischen Belastung und zweimaliges Umschalten auf kathodische Belastung mit i = - 4 $\frac{mA}{cm^2}$.

Demnach ist also der Durchgang von Elektronen in kathodischer Richtung verhältnismäßig wenig, in anodischer Richtung dagegen praktisch vollständig gehemmt.

Ganz ähnlich verhalten sich übrigens auch die anodisch auf einer Reihe von anderen Metallen in geeigneten Elektrolyten gebildeten Oxidschichten. Insbesondere vom Al und Ta ist diese Eigenschaft wohl bekannt und wird bei den sogenannten Elektrolytgleichrichtern auch technisch ausgenützt.

Die Sperrwirkung der Deckschicht auf den anodischen Elektronenstrom wird man wohl beim Gallium ebenso wie beim Al, Ta und anderen Metallen als Halbleitereffekt zu deuten haben. Es ist ja bekannt, daß sich an der Grenzfläche zwischen einem Halbleiter und einer anderen leitenden Phase sogenannte Sperrschichten ausbilden können, die jeweils für eine bestimmte Stromrichtung einen großen Widerstand darstellen. Ob eine derartige Sperrschicht auftritt oder nicht, wird durch die elektrochemische Doppelschicht, die sich an der Phasengrenze ausbildet und durch den Leitungstyp des Halbleiters bestimmt. Durch die Ausbildung dieser elektrochemischen Doppelschicht entstehen nämlich innerhalb der Randschicht des Halbleiters Raumladungen. Dadurch kann in diesem Gebiet die Konzentration der Ladungsträger gegenüber dem Halbleiterinneren entweder erhöht oder erniedrigt werden. Im letzteren Falle spricht man von einer "Verarmungsrandschicht". Falls sich bereits im Ruhezustand eine Verarmungsrandschicht ausbildet, so wird diese entweder bei anodischer Belastung verstärkt und bei kathodischer abgeschwächt oder umgekehrt. Es kann daher bei einer Stromrichtung ein Sperreffekt auftreten, während bei entgegengesetzter Stromrichtung Ladung durch die Phasengrenze treten kann.

Man muß demnach also annehmen, daß die bei anodischer Belastung auf dem Ga entstehende Ga_2O_3-Schicht Halbleitereigenschaften zeigt.

Falls es sich dabei um einen p-Leiter handelt, müßte - da bei anodischer Belastung ein Sperreffekt zu beobachten ist - an der Phasengrenze Metall/Oxid eine Verarmungsrandschicht vorliegen, während an der Phasengrenze Oxid/Elektrolytlösung keine Verarmungsrandschicht vorhanden sein könnte, weil in diesem Falle auch ein kathodischer Sperreffekt auftreten müßte.

Umgekehrt wäre bei n-Leitung der Deckschicht aus den gleichen Gründen eine Verarmungsrandschicht an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt (siehe Abb. 54), nicht aber an der Phasengrenze Metall/Oxid zu erwarten.

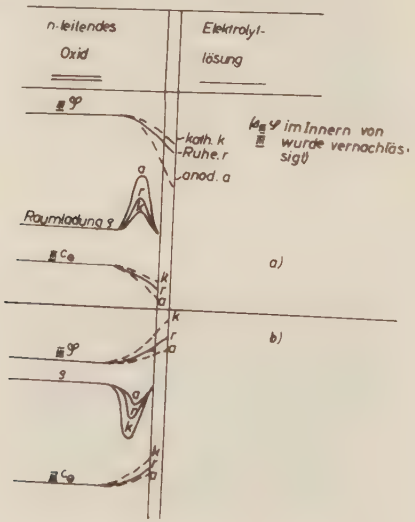

Abb. 54

Phasengrenze n-Typ-Halbleiter/Elektrolyt. b) ohne Verarmungsrandschicht: Keine Sperrwirkung. a) mit Verarmungsrandschicht; Sperrwirkung bei anodischer Belastung.

Aehnliche Ergebnisse wurden bei galvanostatischer Be-

lastung des Systems Ga/H_2O;CH_3COOH;CH_3COONa (p_H=5,4) erhalten (siehe Abb. 55 und Abb. 56)

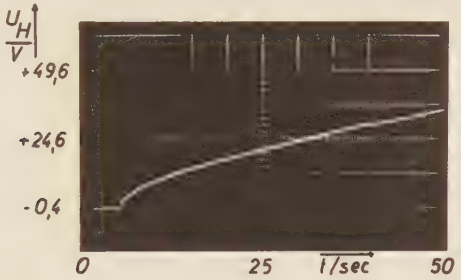

Abb. 55

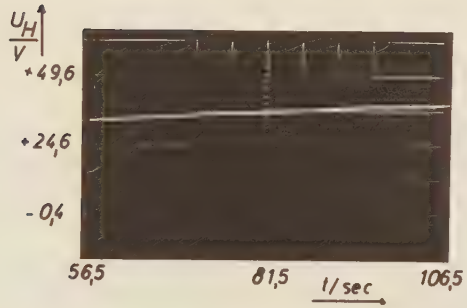

Abb. 56

Abb. 55 und Abb. 56: System Ga/H_2O;CH_3COOH,CH_3COONa (p_H=5,4) (N_2-Atmosphäre, ϑ= 15° C) $U_H(t)_i$-Verlauf bei galvanostatischer anodischer Belastung mit i = +8 mA/cm^2.

Abb. 57 gibt ein Beispiel für die potentiostatisch am System Ga/Phosphatpuffer (p_H=7) in N_2-Atmosphäre gemessenen stationären Strom-Spannungs-Kurven. Wie die oben diskutierten galvanostatischen Ladekurven bereits vermuten lassen, tritt bei potentiostatischer anodischer Belastung dieses Systems nur ein sehr kleiner stationärer Strom auf. Er ist in dem gemessenen Spannungsbereich unabhängig von der vorgegebenen Spannung und liegt in der Größenordnung von einigen μA.

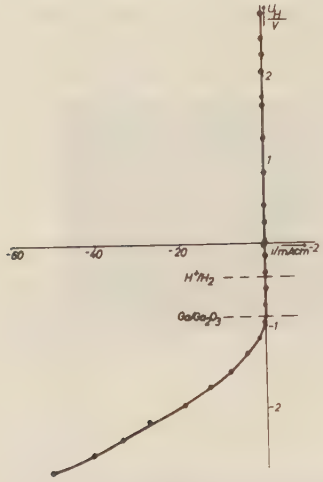

Abb. 57

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems $\underline{\underline{Ga}}/H_2O$;$KH_2PO_4$; Na_2HPO_4 (p_H=7) (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C)

Abb. 58 zeigt eine Strom-Spannungs-Kurve, die an dem gleichen System gemessen wurde; jedoch nicht unter einer N_2-, sondern unter einer O_2-Atmosphäre.

Durch diese Aenderung der Gasatmosphäre wird der anodische Ast der Strom-Spannungs-Kurve erwartungsgemäß nicht beeinflußt. Es treten jedoch bereits bei positiveren Spannungen als in N_2-Atmosphäre kathodische Ströme auf. Dies kann nur durch die zusätzlich auftretende kathodische Reduktion von Sauerstoff bedingt werden:

$$25)\quad {}_{II}O_2 + 4_{II}H^+ + 4_I\ominus \longrightarrow 2_{II}H_2O.$$

Diese Sauerstoffreduktion tritt bereits oberhalb der Gleichgewichtsbezugsspannung der Elektrodenreaktion

$$17)\ 2_{I}Ga^{+3} + 3_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 + 6_{II}H^{+}$$

auf, d.h. sie wird durch die bei vorheriger anodischer Belastung gebildete Ga_2O_3-Deckschicht nicht verhindert.

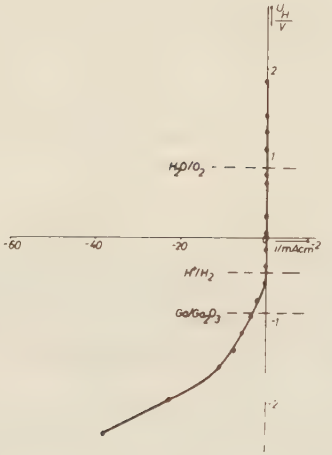

Abb. 58

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems $\underline{\underline{Ga}}/H_2O;KH_2PO_4;Na_2HPO_4$ (p_H=7) (O_2-Atmosphäre, $\vartheta = 15^{\circ}$ C)

6.3 Meßergebnisse an festem Gallium in alkalischer Lösung.

6.3.1 Das System $\underline{\underline{Ga}}$/alkalische wäßrige Lösung im gesamtstromlosen Zustand.

Die am System $\underline{\underline{Ga}}/H_2O;NaOH;0,5$ m $NaClO_4$ gemessenen Ruhespannungen $U_{H,R}$ und $U_{H,S}$ ohne bzw. mit Schaben der Elektrodenoberfläche sind in Tab. 12 zusammengestellt (siehe auch Abb. 7, Seite 22).

Tabelle 12

Ruhespannungen $U_{H,R}$ und $U_{H,S}$ ungeschabter bzw. geschabter Galliumelektroden in alkalischen Lösungen (N_2-Atmosphäre, $\vartheta = 15^{\circ}$ C)

p_H	a_{OH^-}	$\frac{U_{H,R}}{V}$	$\frac{U_{H,S}}{V}$
12	0,01	- 0,93	- 1,09
12,9	0,08	- 0,97	- 1,12
13,9	0,8	- 1,03	-
14,57	3,75	- 1,15	-

Die Ruhespannung nimmt mit zunehmendem p_H, d.h. mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration, ab. $dU_{H,R}/dp_H$ ist aber offensichtlich p_H-abhängig; es besteht also kein linearer Zusammenhang zwischen Ruhespannung und p_H.

Beim Schaben der Elektrodenoberfläche verschiebt sich die Ruhespannung zu negativeren Werten. Nach dem Schaben geht sie im Verlaufe von etwa 10 min. auf den ursprünglichen Wert zurück.

Die p_H-Abhängigkeit der gemessenen Ruhespannungen und deren Veränderung durch das Schaben lassen vermuten, daß es sich bei ihnen um Mischspannungen handelt.

Aus der Lage der gemessenen Ruhebezugsspannungen im $U_H(a_1)$-Diagramm (siehe Abb. 7) ergibt sich, daß im gesamtstromlosen Zustand folgende Elektrodenreaktionen ablaufen können:
Als kathodische Teilreaktion kommt - da unter Sauerstoffausschluß gemessen wurde - nur die Wasserstoffentwicklung in Frage.

19a) $$_{II}H_2O + I^{\ominus} \longrightarrow 1/2\,{}_{II}H_2 + {}_{II}OH^-.$$

Teilanodisch können dagegen mehrere Elektrodenreaktionen ablaufen:

17a) $2_{I}Ga^{+3} + 6_{II}OH^{-} \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 + 3_{II}H_2O$

14a) $2_{I}Ga^{+} + 2_{II}OH^{-} \longrightarrow {}_{IV}Ga_2O + {}_{II}H_2O$

3a) $_{I}Ga^{+3} + 4_{II}OH^{-} \longrightarrow {}_{II}GaO_2^{-} + 2_{II}H_2O$

2a) $_{I}Ga^{+3} + 5_{II}OH^{-} \longrightarrow {}_{II}HGaO_3^{-2} + 2_{II}H_2O$

und

1a) $_{I}Ga^{+3} + 6_{II}OH^{-} \longrightarrow {}_{II}GaO_3^{-3} + 3_{II}H_2O.$

(I = Ga, II = Lösung, III = Ga_2O_3-Schicht, IV = Ga_2O-Schicht)

Die verschiedenen möglichen Gallationen können sich nach Reaktionen (siehe Kap. 3.3, Tab. 2, Seite *13*), die wahrscheinlich nur wenig gehemmt sind, ineinander umwandeln. Es werden demnach bei jedem p_H Gleichgewichte zwischen diesen Ionen bestehen, d.h. die Elektrodenreaktionen 1a) bis 3a) haben dieselben Gleichgewichtsgalvanispannungen.

Wegen dieser Gleichgewichte werden sich bei einer p_H-Aenderung auch die Konzentrationen dieser Gallationen ändern. Bei einer Erhöhung des p_H um eine Einheit ist daher eine zwischen -79 mV und -118 mV liegende Aenderung der Gleichgewichtsgalvanispannung $g_{1a} = g_{2a} = g_{3a}$ theoretisch zu erwarten. Für die Elektrodenreaktionen 14a), 17a) und 19a) ist $dU_{H,Gl.}/dp_H = -59$ mV.

Die gefundene p_H-Abhängigkeit (siehe Abb. 7) der Ruhespannung steht mit keinem dieser Zahlenwerte im Einklang. Da die Elektrode jedoch als Mischelektrode aufzufassen ist, kann man aus thermodynamischen Ueberlegungen die p_H-Abhängigkeit der Ruhespannung nicht ableiten.

Die durch das Schaben verursachte Verschiebung der

Ruhespannung zu negativeren Werten zeigt, daß durch die Herstellung einer weitgehend schichtfreien Metalloberfläche - ähnlich wie in saurer Lösung - die Hemmungen der teilanodischen Elektrodenreaktionen stärker vermindert werden als die der teilkathodischen H_2-Entwicklung. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß auf festem Ga in alkalischer Lösung ebenso wie in saurer gesamtstromlos eine Oxiddeckschicht gebildet wird. Bei dieser Oxidschicht dürfte es sich um eine Ga_2O_3-Schicht handeln, da eine Ga_2O-Schicht aus thermodynamischen Gründen (siehe S. *11*) unwahrscheinlich ist. Diese Schicht kann gesamtstromlos gebildet werden, wenn die Halbzellreaktion 17a) teilanodisch und die Halbzellreaktion 19a) gleichzeitig teilkathodisch abläuft.

Der relativ langsame Anstieg der Ruhespannung nach dem Schaben wäre dann durch die gesamtstromlose Neubildung der Ga_2O_3-Schicht unter H_2-Entwicklung bedingt.

6.3.2 Das System Ga/alkalische wäßrige Lösung bei $I \neq 0$.

Die am System Ga/alkalische Lösung gemessenen stationären anodischen Strom-Spannungskurven bestehen in allen untersuchten Fällen aus 2 Stufen (siehe Abb. 59 bis 61).

Im Bereich der ersten Stufe dürfte, ebenso wie bereits im gesamtstromlosen Zustand, die Bildung von Ga_2O_3 und der Uebertritt von Ga in die Lösung in Form von Gallationen erfolgen.

Ein- und zweiwertiges Ga tritt bei anodischer Belastung des Metalls in alkalischer Lösung wahrscheinlich nicht auf. Die anodische Bildung von Ga_2O auf der Galliumoberfläche erscheint aus thermodynamischen Gründen unwahrscheinlich (siehe Seite *11*).

Es ergaben sich auch keine Hinweise auf das Auftreten von gelösten Ga^+- und/oder Ga^{+2}-ionen.

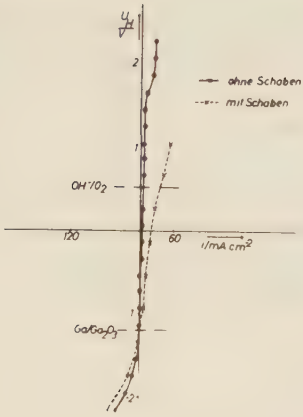

Abb. 59

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurven an ungeschabtem und geschabtem $\underline{\underline{Ga}}$ in H_2O;0,01 n NaOH;0,5 m $NaClO_4$; (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C)

A.W. DAVIDSON und F. JIRIK[50]) geben an, bei anodischer Belastung von $\underline{\underline{Ga}}$ in Natriumazetat-Eisessig-Lösungen, also in nichtwäßrigen Elektrolyten, Galliumionen mit einer Oxydationsstufe $z < 3$ erhalten zu haben. Dies wurde durch die reduzierende Wirkung der sofort nach der Belastung aus dem Anodenraum entnommenen Elektrolytflüssigkeit gegen MnO_4^-, $Fe(CNS)_3$, $Cu(NH_3)_4^{+2}$, J_2, $AuCl_3$ und $HgCl_2$ nachgewiesen.

Da nach einem von BOCKRIS und ENYO[51]) angegebenem Mechanismus für die anodische Auflösung von Ga in wäßrigen alkalischen Lösungen einwertige Galliumionen eine Rolle spielen sollen, wurden ähnliche Versuche mit wäßrigen alkalischen Elektrolyten durchgeführt. Dabei konnte jedoch keine reduzierende Wirkung des Anolyten beobachtet werden.

Die Möglichkeit des Auftretens von niedrigwertigen Galliumionen ist damit natürlich nicht ausgeschlossen.

Die bei positiveren Spannungen auftretenden Stufen der anodischen I-U-Kurven dürfen wohl der anodischen Sauerstoffentwicklung

$$25a)\quad {}_{II}OH^- \longrightarrow 1/4\,{}_{II}O_2 + 1/2\,{}_{II}H_2O + e$$

zugeschrieben werden. Nach den Abb. 59 bis 61 steht dies mit den einschlägigen thermodynamischen Daten im Einklang. Außerdem tritt im Bereich dieser Stufen an den Elektroden deutlich sichbare Gasentwicklung auf.

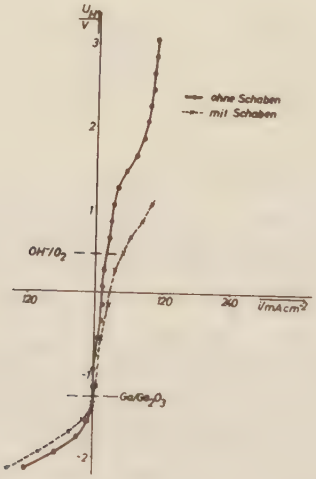

Abb. 60

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurven an ungeschabtem und geschabtem Ga in H_2O; 0,1 n NaOH; 0,5 m $NaClO_4$; (N_2-Atmosphäre, $\vartheta = 15°$ C)

Bei anodischer Belastung von festem Gallium in sauren

und neutralen Lösungen konnte dagegen keine O_2-Entwicklung beobachtet werden. Dieser Befund wurde in den vorstehenden Kapiteln auf die Wirkung einer anodisch gebildeten Ga_2O_3-Deckschicht zurückgeführt, die auf Grund von gewissen Halbleitereigenschaften den anodischen Uebergang der Elektronen verhindert.

Aus dem abweichenden Verhalten des festen Galliums in alkalischer Lösung könnte man daher schließen, daß hier bei anodischer Belastung keine derartige Oxidschicht entsteht.

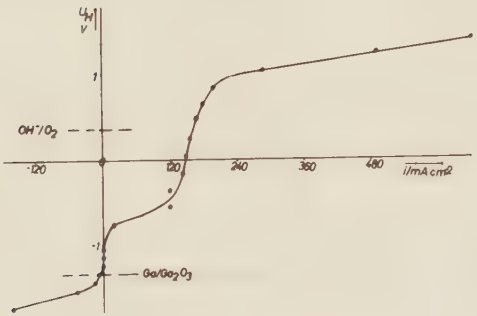

Abb. 61

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems Ga/H_2O; 5 n KOH; (N_2-Atmosphäre, ϑ = 15° C).

Vom chemischen Standpunkt aus erscheint es durchaus möglich, daß bei anodischer Belastung von Gallium in al-

kalischer Lösung keine Ga_2O_3-Schicht entsteht, obwohl eine solche bei der anodischen Belastung des Metalls in neutraler Lösung gebildet wird; denn das Ga_2O_3 ist ein amphoteres Oxid, d.h. seine Löslichkeit nimmt beim Uebergang vom neutralen Gebiet ins alkalische wieder zu (siehe Abb. 2).

Nun wird aber bereits durch den Schabeffekt der Ruhespannung der Gedanke nahegelegt, daß das Ga auch in alkalischer Lösung innerhalb des untersuchten p_H-Bereiches nicht deckschichtfrei ist und zwar bereits im gesamtstromlosen Zustand.

Um dieser Frage weiter nachzugehen, wurden auch in alkalischen Lösungen stationäre Strom-Spannungs-Kurven an geschabten Galliumelektroden gemessen.

Wie die Abb. 59 und 60 zeigen, wird auch bei potentiostatischer Belastung des Ga in alkalischen Lösungen der stationäre anodische Strom durch das Schaben der Galliumoberfläche vergrößert. Obwohl diese Schabeffekte wesentlich kleiner sind als die in sauren Elektrolyten bei entsprechenden Ueberspannungen an festem Gallium beobachteten, kann man sie doch auch hier nur dadurch erklären, daß man die Wirkung des Schabens in der Beseitigung einer hemmenden Deckschicht sieht.

Die anderen in Kap. 4.3.2 diskutierten Ursachen für das Auftreten eines Schabeffektes können hier kaum eine Rolle spielen: Die durch Störung der elektrochemischen Doppelschicht bedingten Kapazitätsströme sind im allgemeinen um Größenordnungen kleiner als die beobachteten, durch das Schaben bedingten Stromänderungen (siehe S. 30). Ebensowenig lassen sich die beobachteten Schabeffekte allein durch die Verringerung der Konzentrationsüberspannung auf Grund der Verstärkung der Konvektion durch die Annäherung des Schabers an die Elektrode erklären.

Beobachtet man die Elektrode während der anodischen Belastung, so kann man die gebildete Deckschicht als gelblich-grauen Belag mit bloßem Auge sehen. Die Deckschicht ist also in diesem Falle sogar wesentlich dicker als die bei anodischer Belastung von Gallium in sauren Lösungen gebildeten Oxidschichten, die sich optisch höchstens durch Anlauffarben bemerkbar machen.

Durch chemische Analyse konnte nachgewiesen werden, daß die anodisch gebildete Schicht, die sich leicht von der Elektrode abkratzen ließ, aus Ga_2O_3 oder einem seiner Hydrate bestand; denn sie enthielt dreiwertiges Gallium und kein Perchlorat. Als Anionen kommen demnach nur noch O^{-2} oder OH^- in Frage.

Es kann demnach kein Zweifel bestehen, daß bei anodischer Belastung von festem Gallium in alkalischer Lösung tatsächlich Galliumoxid oder -hydroxid gebildet wird. Man muß also wohl annehmen, daß die gebildete Schicht so porös ist, daß sie die Sauerstoffentwicklung nicht verhindern kann.

Dagegen wird durch die Schicht der anodische Austritt von Galliumionen aus dem Metall nach den Elektrodenreaktionen 1a) bis 3a) und 17a) offensichtlich zusätzlich gehemmt. Durch die Beseitigung dieser Schicht beim Schaben tritt daher bei konstant vorgegebener Spannung eine Stromzunahme auf (siehe Abb. 59 und Abb. 60).

Die an geschabten Galliumelektroden in alkalischen Lösungen gemessenen stationären Strom-Spannungskurven weisen im Gegensatz zu den in sauren Lösungen gemessenen keinen linearen Verlauf auf. Außerdem sind die differentiellen Polarisationswiderstände der an geschabten Galliumelektroden in alkalischen Lösungen gemessenen stationären Strom-Spannungskurven erheblich größer als die der in sauren Lösungen gemessenen. So betragen die differentiellen Anfangspolarisa-

tionswiderstände $\tilde{R}_{P,i\to 0}$ für die Systeme

$\underline{\underline{Ga}}/H_2O$; 0,01 n NaOH, 0,5 m $NaClO_4$ und

$\underline{Ga}/H_2O$; 0,1 n NaOH, 0,5 m $NaClO_4$ während des Schabens 45 $\Omega . cm^2$ bzw. 39 $\Omega . cm^2$. Die Hemmungen der ablaufenden Elektrodengrenzreaktionen sind also hier auch an der geschabten Metalloberfläche gegenüber dem Widerstand des Elektrolyten zwischen Elektrodenoberfläche und Lugginkapillare nicht vernachlässigbar.

Abschließend sei noch bemerkt, daß bei anodischer Belastung von festem Gallium in alkalischen Lösungen Polliereffekte beobachtet werden konnten. Insbesondere glänzte die Galliumoberfläche nach anodischer Belastung in 5 n KOH sehr stark. Derartige Effekte treten oft im Zusammenhang mit der anodischen Bildung einer im Polierelektrolyten löslichen Deckschicht auf der Metalloberfläche auf.[52])

7. Zum elektrochemischen Verhalten des flüssigen Galliums.

7.1 Das System Ga/wäßrige Lösung im gesamtstromlosen Zustand.

In Tab. 13 sind die am System Ga/wäßrige Lösung gemessenen Ruhebezugsspannungen $U_{H,R}$ in Abhängigkeit vom p_H der Lösung zusammengestellt. Diese Ruhebezugsspannungen sind ebenso wie die an festen Galliumelektroden gemessenen in das $U_H(a_i)$-Diagramm der Abb. 7 eingezeichnet.

Aus Abb. 7 kann entnommen werden, daß die gemessenen Ruhebezugsspannungen des flüssigen Galliums in den verwendeten Elektrolytlösungen stets erheblich negativer liegen als die des festen Galliums in den entsprechenden Lösungen.

Die am flüssigen Gallium in schwefelsauren Lösungen gemessenen Ruhebezugsspannungen fallen praktisch mit den berechneten Gleichgewichtsbezugsspannungen der Elektrodenreaktion

$$17)\quad 2_I Ga^{+3} + 3_{II}H_2O \longrightarrow {}_{III}Ga_2O_3 + 6_{II}H^+$$

zusammen.

Trotzdem sind auch die untersuchten flüssigen Galliumelektroden als Mischelektroden aufzufassen, da sich das flüssige Gallium in allen verwendeten Elektrolyten unter H_2-Entwicklung auflöst[33]). Es läuft also auch hier bei I = 0 die Elektrodenreaktion 19 bzw. 19a)(siehe S. 45 und S. 88) teilkathodisch ab.

Tabelle 13

Ruhespannungen $U_{H,R}$ von flüssigen Galliumelektroden Ga/wäßrige Lösung (N_2-Atmosphäre, ϑ = 32° C)

System	p_H	U_H/V
Ga/2 n H_2SO_4	0	-0,49
Ga/0,1 n H_2SO_4, 0,5 m Na_2SO_4	1,1	-0,55
Ga/10^{-3} n H_2SO_4, 0,5 m Na_2SO_4	3	-0,65
Ga/KH_2PO_4, Na_2HPO_4	7	-0,75
Ga/0,1 n NaOH, 0,5 m $NaClO_4$	12,9	-1,16
Ga/1 n NaOH, 0,5 m $NaClO_4$	13,9	-1,24

Als teilanodische Elektrodenreaktionen kommen nach der Lage der gemessenen Ruhebezugsspannungen in den sauren Lösungen neben der Elektrodenreaktion 17) die Elektrodenreaktion

$$6)\quad {}_{I}Ga^{+3} \longrightarrow {}_{II}Ga^{+3},$$

in den alkalischen Lösungen neben der Elektrodenreaktion 17a) die Elektrodenreaktionen 1a) bis 3a) (siehe S. 89)

in Frage.

Die im Vergleich zu entsprechenden ungeschabten festen Galliumelektroden negativeren Ruhespannungen flüssiger Galliumelektroden zeigen, daß bei letzteren die teilkathodische H_2-Entwicklung gegenüber den bei I = 0 ablaufenden teilanodischen Elektrodenreaktionen viel stärker gehemmt ist als bei den ungeschabten festen Galliumelektroden.

Die Messungen an festen Galliumelektroden hatten ergeben, daß die Ruhebezugsspannungen geschabter Galliumelektroden gleichfalls stets negativere Werte aufweisen als die entsprechender ungeschabter Galliumelektroden. Diese Verschiebung der Ruhebezugsspannung zu negativeren Werten durch das Schaben der festen Galliumoberfläche kann man verstehen, wenn man annimmt, daß die auf dem Ga bereits bei I = 0 vorliegende Oxidschicht die ablaufenden teilanodischen Elektrodenreaktionen stärker hemmt als die gleichzeitig ablaufende teilkathodische H_2-Entwicklung.

Die relativ negativen Ruhespannungen flüssiger Galliumelektroden legen daher den Gedanken nahe, daß derartige Schichten auf dem flüssigen Gallium im gesamtstromlosen Zustand nicht gebildet werden. Andrerseits kann man gerade beim flüssigen Gallium besonders einfach beobachten, daß sich das Metall - sobald es mit Luft oder mit sauren und neutralen wäßrigen Lösungen in Berührung kommt - mit einer festen Deckschicht überzieht. Bewegt man nämlich ein Galliumtröpfchen in einer derartigen Lösung auf einer festen Unterlage, so kann man deutlich sehen, daß das flüssige Metall von einem festen Häutchen eingeschlossen ist.

Offensichtlich vermag diese Schicht aber die bei I = 0 ablaufenden teilanodischen Elektrodenreaktionen nicht so stark zu hemmen, wie die entsprechende auf dem festen Metall gebildete Deckschicht.

Die Hemmung der gesamtstromlosen Auflösung des flüssigen Galliums wird daher praktisch ausschließlich durch die Hemmung der teilkathodischen H_2-Entwicklung bestimmt. Diese Hemmung geht offensichtlich nicht auf die vorhandene Deckschicht zurück.

Dementsprechend wird die Ruhespannung des flüssigen Galliums in den untersuchten Lösungen durch Ueberfließenlassen des Metalls, also durch einen Vorgang, der dem Schaben beim festen Gallium entsprechen sollte, nicht verändert.

7.2 Das System Ga/wäßrige Lösung bei I ≠ 0

In Abb. 62 ist eine potentiostatisch gemessene stationäre Strom-Spannungs-Kurve des Systems Ga/2 n H_2SO_4 dargestellt.

Ein Vergleich dieser Kurve mit den stationären Strom-Spannungs-Kurven des ungeschabten und geschabten festen Galliums in der gleichen Lösung (siehe Abb. 40) zeigt, daß die an der flüssigen Galliumelektrode auftretenden anodischen Stromdichten nicht viel kleiner sind als die bei gleichen anodischen Polarisationen an der geschabten festen Galliumelektrode gemessenen, also ganz erheblich größer als die an der ungeschabten festen Galliumelektrode beobachteten.

Da die relativ großen anodischen Polarisationswiderstände des ungeschabten festen Galliums in 2 n H_2SO_4 im wesentlichen durch eine anodisch auf dem festen Metall gebildete Ga_2O_3-Deckschicht bedingt werden, könnte man vermuten, daß auf dem flüssigen Gallium bei anodischer Belastung keine festen Deckschichten gebildet werden. Wie jedoch bereits in Kapitel 7.1 ausgeführt wurde, entsteht auch auf dem flüssigen Ga in 2 n H_2SO_4 bereits bei I = 0 teilanodisch eine feste Deckschicht, die wahrscheinlich

aus Ga_2O_3 besteht.

Diese Deckschicht beeinflußt den anodischen Strom jedoch erheblich weniger als die unter entsprechenden Bedingungen auf dem festen Metall gebildete Schicht.

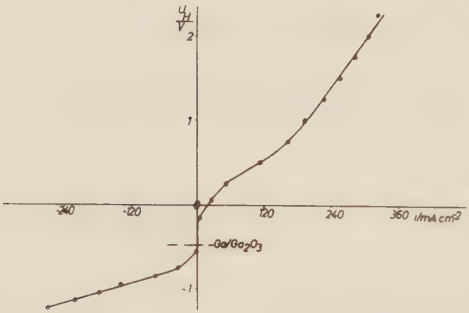

Abb. 62

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems Ga/H_2O; H_2SO_4 (p_H=0) (N_2-Atmosphäre, ϑ = 32° C)

Dieses Ergebnis steht mit der gelegentlich geäußerten Vermutung[34]) im Einklang, daß anodisch auf flüssigen Metallen gebildete Deckschichten grundsätzlich keine erhebliche Widerstandspolarisation verursachen können, weil eine feste Verbindung der Schicht mit dem Grundmetall nicht möglich sein soll.

Durch andere Versuche wird diese Annahme dagegen nicht bestätigt. Z.B. treten bei anodischer Belastung des Systems

$$\underline{Ga}/H_2O;\ H_2SO_4\ (p_H{=}1{,}1),\ 0{,}5\ m\ Na_2SO_4$$

erheblich kleinere Stromdichten auf als bei gleichen anodischen Polarisationen am System

$$\underline{\underline{Ga}}/H_2O;\ H_2SO_4\ (p_H{=}1),\ 0{,}5\ m\ Na_2SO_4$$

während des Schabens der Galliumoberfläche (siehe Abb. 41 und Abb. 63)

Abb. 63

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems $\underline{Ga}/H_2O$; $H_2SO_4(p_H{=}1{,}1)$, 0,5 m Na_2So_4(N_2-Atmosphäre, $\vartheta = 32^\circ$ C)

Auch am System Ga/H_2O; H_2SO_4 (p_H=1,1), 0,5 m Na_2SO_4 konnte beobachtet werden, daß im gesamtstromlosen Zustand und bei anodischer Belastung auf dem flüssigen Metall eine feste Schicht entsteht, die bei kathodischer Belastung verschwindet. Es muß daher in Erwägung gezogen werden, daß die bei anodischer Belastung dieses Systems auftretenden relativ großen Polarisationswiderstände zum Teil durch diese Schicht bedingt werden.

Abb. 64

Potentiostatisch gemessene stationäre U_H(i)-Kurve des Systems Ga/H_2O; KH_2PO_4, Na_2HPO_4 (p_H=7), (N_2-Atmosphäre, ϑ = 32° C)

In diesem Falle sollte bei potentiostatischer Belastung des Systems der Strom zunehmen, wenn man das Gallium während der Belastung ausfließen läßt. Ein derartiges Verhalten wurde auch beobachtet, jedoch waren die

beim Tropfen auftretenden Stromänderungen nicht reproduzierbar. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß durch das Ueberfließen des Metalles die feste Deckschicht nicht beseitigt wird, sondern nur an einer Stelle aufreißt.

Wie die in Abb. 64 dargestellte stationäre Strom-Spannungskurve des Stoffsystems Ga/H_2O; KH_2PO_4, Na_2PO_4H(p_H=7) zeigt, ist die bei potentiostatischer anodischer Belastung dieses Systems gemessene stationäre Stromdichte selbst bei einer Polarisation $\Delta U_H \approx 4$ V nicht größer als 0,1 mA/cm^2. Diese geringe Stromdichte kann im vorliegenden Fall wohl mit ziemlicher Sicherheit auf den Einfluß einer anodisch auf dem flüssigen Metall gebildeten Deckschicht zurückgeführt werden.

Darauf deuten auch die an diesem System gemessenen intermittiert-galvanostatischen anodischen $U_H(t)_i$-Kurven hin. Beispiele dafür sind die in den Abb. 65 bis 67 dargestellten Oszillogramme. Diese zeigen die bei galvanostatischer anodischer Belastung des Systems

$$Ga/H_2O;\ KH_2PO_4,\ Na_2PO_4H(p_H=7)$$

mit der Stromdichte i = 8 mA/cm^2 auftretenden intermittierten Ladekurven. Die Polarisation ΔU_H erreicht hier nach einer Belastungszeit von ungefähr einer Minute einen stationären Wert von etwa 25 V. Obwohl dann für den anodischen Ablauf der Elektrodenreaktion

$$25)\quad {}_{II}H_2O \longrightarrow 1/2\,{}_{II}O_2 + 2\,H^+ + 2\,{}_I\ominus$$

eine ganz beträchtliche elektrochemische Affinität besteht, wurde keine O_2-Entwicklung beobachtet. Es treten also qualitativ ähnliche Verhältnisse auf wie bei anodischer Belastung von festem Gallium im gleichen Elektrolyten. Allerdings kann man beim festen Gallium anodische Polarisationen von mehr als 100 V erreichen, während man beim flüssigen Gallium nicht über 30 V kommt.

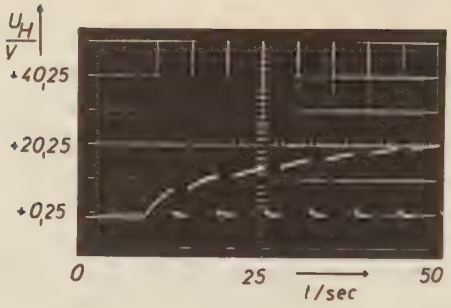

Abb. 65

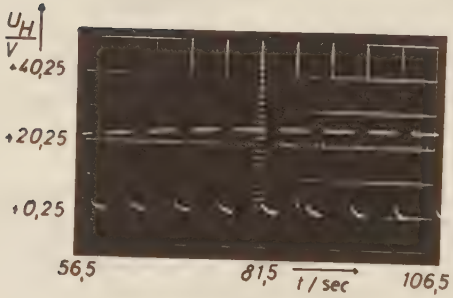

Abb. 66

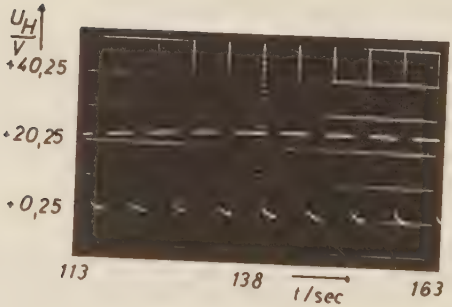

Abb. 67

Abb. 65 bis Abb. 67: System Ga/H_2O; KH_2PO_4, Na_2HPO_4 (p_H=7), (N_2-Atmosphäre, ϑ = 32° C), $U_H(t)_1$-Verlauf bei intermittiert-galvanostatischer anodischer Belastung mit i = 8 mA/cm^2.

Bei der in Phosphatpufferlösung mit einem p_H=7 anodisch auf dem flüssigen Gallium gebildeten Deckschicht könnte es sich nach den einschlägigen thermodynamischen Daten um eine Ga_2O_3-Schicht handeln (siehe Kapitel 7.1). Man kann allerdings die Möglichkeit des Einbaus von Phosphat in diese Deckschicht nicht ausschließen.

Abb. 68 zeigt schließlich eine potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems

$$\underline{Ga}/10^{-1}\ n\ NaOH,\ 0{,}5\ m\ NaClO_4.$$

Diese Kurve ist der entsprechenden am ungeschabten festen Gallium im gleichen Elektrolyten gemessenen sehr ähnlich.

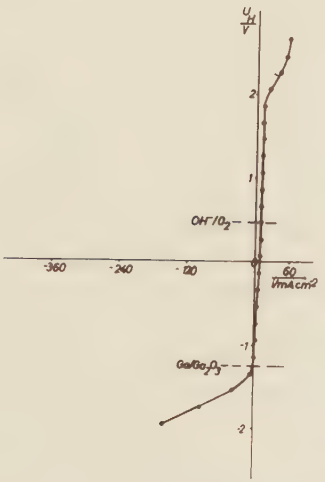

Abb. 68

Potentiostatisch gemessene stationäre $U_H(i)$-Kurve des Systems $\underline{Ga}/H_2O$; 0,1 n NaOH, 0,5 m $NaClO_4$. (N_2-Atmosphäre, ϑ = 32° C)

Literaturverzeichnis

1) A. Brukl und G. Ortner, Z. Anorg. Chem. 203, 23-25 (1932)
2) W. Klemm und I. Schnick, Z. Anorg. Chem. 226, 353 (1936)
3) N. V. Sidgwick, The chemical Elements and their Compounds Vol. I 458 - 480, Oxford 1950
4) L. de Boisbaudran, Compt. rend. 82, 1098 (1876) ibid. 83, 636 und 824 (1876)
5) A. W. Laubengayer und F.B. Schirmer, J. Am. chem. Soc. 62 1578-1583 (1940)
6) L. Brewer, Chemical Reviews, 52, 1-76 (1953)
7) Rustum Roy, V.G. Hill, E.F. Osborn, J.Am.chem.Soc. 74 (3) 719-722 (1939)
8) A.W. Laubengayer und H.R. Engle, J.Am.chem.Soc. 61 1210-1214 (1939)
9) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, Achte Auflage XII, 36, (1936)
10) P. Neoji u. S.K. Nandi, J.Indian Chem. 13, 399-403 (1936)
11) W.O. Milligan and H.B. Weiser, J.Am.chem.Soc. 59, 1670(1937)
12) I. Boehm und G. Kahan, Z.Anorg.Chem. 238, 350-352 (1938)
13) I. Boehm, Angew. Chem. 53, 131 (1940)
14) E. Wiberg und T. Johannsen, Angew. Chem. 55, 38-40 (1942)
15) Wendell M. Latimer, Oxidation Potentials, New York, Prentice Hall, Second Edition 1953
16) M. Pourbaix und C. Vanleughenhaghe, Rapport technique N° 74, August 1958
17) W. Klemm u. J. Schnick, Z. anorg.allgem.Chem. 226,353 (1936)
18) A. Roth und F. Becker, Z. phys.Chem. A 159, 1,27,415 (1929)
19) Adams und Johnston, J.Am.chem.Soc. 74, 4728, (1952)
20) E. Lange, private Mitteilung
21) H. Göhr und E. Lange, Z. Elektrochem. 61, 1291 (1957)
22) R. Fricke u. K. Meyring, Z. anorg. allgem. Chem. 176,329 (1928)
23) R. Fricke u. W. Blencke, Z.anorg.allgem. Chem. 143,184 (1925)
24) L.E. Porter und P.E. Browning, J.Am.chem.Soc.41,1491, (1919)
25) Th. W. Richards u. S. Boyer, J.Am.Chem.Soc. 43, 274 (1921)
26) E. Schwarz von Bergkampf, Z. Elektrochemie, 38, 847 (1932)

27) O. Stelling, Z. Elektrochemie 41, 712 (1935)
28) W. M. Saltman u. N. H. Nachtrieb, J.Electrochem.Soc. Vol. C, 126 (1953)
29) T. W. Richards u. S. Boyer, J.Am.chem.Soc. 43,274 (1921)
30) E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. 44, 729,865 (1938)
31) K. Nagel, Passivierende Filme und Deckschichten,Berlin(1956)
32) W. Rathert, Z. physik.chem. 86, 567 (1914); G.C. Schmidt, Z. physik.Chem. 106, 105 (1923); E. Lange u. R. Berger, Z. Elektrochem. 36, 980 (1930); S. Bodforrs, Z. physik. Chem. Abt. A 160, 141 (1932); E. Müller u. J. Janitzki, Z. physik. Chem. Abt. A 160, 245 (1932); E. Müller u. K. Schwabe, Z. Elektrochem. 37, 185 (1931); H. Hoekstra, Dissertation Amsterdam(1932); K. Schwabe u. G. Dietz, Z. Elektrochem. 62, 751 (1958), R. Ohse, Dissertation Erlangen (1958) u. Z. Elektrochem. 63, 1063 (1959), H. G. Weidinger, Dissertation Erlangen (1960), H. G. Weidinger u. E. Lange, Z. Elektrochem. 64, 1165 (1960)
33) Frumkin u. Gorodetzkaja, Z.phys.Chem. 136, 215, (1928) I. Epelboin, Z. Elektrochem. 62, 813 (1958)
34) K. Schwabe, Z.phys.Chem. 211, 170 (1959)
35) E. Einecke, Z.anorg.Chemie 238, 151 (1938)
36) Schiewe, Diplomarbeit Erlangen (1961) W. Popp, private Mitteilung
37) K. Nagel, Vortrag vor der Physik.mediz. Sozietät, Erlangen, 8. Okt. 1940
38) H. Dietz, private Mitteilung
39) Th. Renner, Diplomarbeit (1949) Erlangen G. Falk, M. Krieg u. E. Lange, Z. Elektrochem. 55,396(1951) G. Rädlein, Z. Elektrochem. 61, 727 (1957)
40) K. Nagel, R. Ohse, E. Lange, Z. Elektrochem. 61,795 (1957)
41) R. Ohse Dissertation Erlangen, (1958)
42) H. Gerischer u. K. E. Staubach, Z. Elektrochem. 61,789(1957) H. Gerischer, Z. angew. Chem. 10, 287 (1958) M. Breiter u. F. G. Will, Z. Elektrochem. 61,1177 (1957) F. G. Will, Z. Elektrochem. 63, 484 (1959)
43) H. G. Weidinger, Z. Elektrochem. 64, 1165 (1960)

44) W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen p_H-Messung, 2. Auflage, R. Müller und Steinecke Verlag, München, 1935, S. 58
45) E. Pietsch, Z.Elektrochem. 39, 577 (1933)
46) H. Göhr u. E. Lange, Korrosionsdeckschichtelektrode Electrochimica Acta Vol. 2,287-310 (1960)
47) Pullen, J. Electrodep. Tech.Soc. 15, 69 (1939)
48) J.V. Petrocello, J. Electrochem. Soc. 106, 566 (1959)
49) Güntherschulze u. Betz, Z. Physik 68, 145(1931) 71, 106(1931), 73, 580 (1932), 74, 681(1932) 78, 196 (1934)
50) A.W. Davidson u. F. Jirik, J.Am.Chem.Soc. 72,1700,(1950)
51) Bockris und Enyo, J. electrochem.Soc. 109,48, (1962)
52) H. Brünner, Dissertation, Erlangen, 1955

L e b e n s l a u f

Am 3. Juli 1933 wurde ich, Günter Wolf, als Sohn des Lederzuschneiders Friedrich Wolf und seiner Ehefrau Franziska, geb. Frey, in Nürnberg geboren.-

Nach 4 Klassen Volksschule in Nürnberg trat ich im September 1944 in die Oberrealschule an der Löbleinstraße in Nürnberg ein. An dieser Schule legte ich im Jahre 1953 das Abitur ab und begann im Wintersemester des gleichen Jahres das Studium der Chemie an der Universität Erlangen.

Im November 1956 bestand ich das Diplomvorexamen und im Juli 1958 das Diplomchemiker-Hauptexamen. In der Zeit vom September 1958 bis August 1959 fertigte ich im Institut für physikalische Chemie der Universität Erlangen meine Diplomarbeit an. Vom Oktober 1959 bis April 1962 arbeitete ich am gleichen Institut an meiner Doktorarbeit. Seit Mai 1959 bin ich am Institut für physikalische Chemie der Universität Erlangen als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.